

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. FOERSTER-Dresden, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

**G. Tammann**  
Göttingen

und

**Wilhelm Biltz**  
Hannover und Göttingen



**LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS**

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 7. Juli 1930

## Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
J. D'ANS und J. LÖFFLER-Berlin: Untersuchungen im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ . Mit 11 Figuren im Text. (15. Mai 1930.)	1
O. HASSEL und H. KRINGSTAD-Oslo: Der Kristallbau des Thallohydrofluorids. (13. April 1930.)	36
EGON WIBERG-Karlsruhe: Über die Konstitution der Polyborate. (23. April 1930.)	43
EGON WIBERG-Karlsruhe: Zur Kenntnis der „Borhydrate“ und Borsuboxyde von TRAVERS, RAY und GUPTA. (23. April 1930.)	49
W. HERZ-Breslau: Über Raumerfüllungszahlen kristallisierter Salze. (27. April 1930.)	60
W. HERZ-Breslau: Siedepunkte und Dampfdruckformeln bei organischen Verbindungen. (27. April 1930.)	62
G. TAMMANN und K. L. DREYER-Göttingen: Über die Zwischensubstanz des Bleis und ihren Einfluß auf das Bleikorn. Mit einer Figur im Text. (28. April 1930.)	65
G. TAMMANN und K. L. DREYER-Göttingen: Die Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung bei der primären und der sekundären Rekristallisation des Aluminiums. Mit 3 Figuren im Text. (28. April 1930.)	69
P. A. THIESSEN und O. KOERNER-Göttingen: Ferriäthylat. (Bemerkungen zur Darstellung und Reinigung.) (10. Mai 1930.)	74
PETER P. BUDNIKOFF-Charkow: Die Lösungsgeschwindigkeit der bei verschiedenen Temperaturen geblühten Magnesia. Mit 8 Figuren im Text. (9. April 1930.)	79
J. E. ORLOW-Moskau: Über ein wahres Maß der Aggressivität natürlicher Wässer. (11. April 1930.)	87
S. W. GORBATSCHOFF und I. A. KASSATKINA-Moskau: Die Bestimmung von Jodiden bei Vorhandensein anderer Halogene. Mit 2 Figuren im Text. (8. Mai 1930.)	104
J. H. DE BOER, J. BROOS und H. EMMENS-Eindhoven: Herstellung der Alkalimetalle durch Reduktion ihrer Verbindungen mit Zirkonium. Mit einer Figur im Text. (1. Mai 1930.)	113
G. TAMMANN und E. JENCKEL-Göttingen: Über die Dehnungsgeschwindigkeit von Glasfäden beim Erhitzen. Mit einer Figur im Text. (16. Mai 1930.)	122
Aufruf für Bewerber um ein Stipendium aus der „van't Hoff-Stiftung“, zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie.	128

### Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- A. v. KISS: Über die Neutralsalzwirkung der Ferri-Jodionenreaktion. I. Die Neutralsalzwirkung in verdünnten Lösungen. (10. Juni 1930.)
- A. KLEMENC: Zur Kenntnis der Harnstoffbildung in dem System Kohlensäure—Ammoniak bzw. Kohlenstoff—Ammoniak. (13. Juni 1930.)
- H. ZUR STRASSEN: Das Gleichgewicht zwischen Eisen, Nickel und ihren Silikaten im Schmelzfluß. (19. Juni 1930.)
- W. HERZ: Über die Verdampfungswärmen beim absoluten Nullpunkte. (21. Juni 1930.)
- W. HERZ: Lichtbrechung und Molekelraum bei kristallisierten Salzen. (21. Juni 1930.)

(Fortsetzung auf Seite 3 des Umschlags)



# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. FOERSTER-Dresden, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, E. JANECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

**G. Tammann**  
Göttingen

und

**Wilhelm Biltz**  
Hannover und Göttingen

Hunderteinundneunzigster Band

Mit 69 Figuren im Text



1 9 3 0  
LEIPZIG / VERLAG VON LEOPOLD VOSS



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig



# Inhalts-Verzeichnis

## Original-Abhandlungen

### Heft 1 und 2

Ausgegeben am 7. Juli 1930

	Seite
J. D'ANS und J. LÖFFLER-Berlin: Untersuchungen im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ . Mit 11 Figuren im Text. (15. Mai 1930)	1
O. HASSEL und H. KRINGSTAD-Oslo: Der Kristallbau des Thallohydrofluorids. (13. April 1930.)	36
EGON WIBERG-Karlsruhe: Über die Konstitution der Polyborate. (23. April 1930.)	43
EGON WIBERG-Karlsruhe: Zur Kenntnis der „Borhydrate“ und Borsuboxyde von TRAVERS, RAY und GUPTA. (23. April 1930.)	49
W. HERZ-Breslau: Über Raumerfüllungszahlen kristallisierter Salze. (27. April 1930.)	60
W. HERZ-Breslau: Siedepunkte und Dampfdruckformeln bei organischen Verbindungen. (27. April 1930.)	62
G. TAMMANN und K. L. DREYER-Göttingen: Über die Zwischensubstanz des Bleis und ihren Einfluß auf das Bleikorn. Mit einer Figur im Text. (28. April 1930.)	65
G. TAMMANN und K. L. DREYER-Göttingen: Die Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung bei der primären und der sekundären Rekristallisation des Aluminiums. Mit 3 Figuren im Text. (28. April 1930.)	69
P. A. THIESSEN und O. KOERNER-Göttingen: Ferriäthylat. (Bemerkungen zur Darstellung und Reinigung.) (10. Mai 1930.)	74
PETER P. BUDNIKOFF-Charkow: Die Lösungsgeschwindigkeit der bei verschiedenen Temperaturen geglühten Magnesia. Mit 8 Figuren im Text. (9. April 1930.)	79
J. E. ORLOW-Moskau: Über ein wahres Maß der Aggressivität natürlicher Wässer. (11. April 1930.)	87
S. W. GORBATSCHOFF und I. A. KASSATKINA-Moskau: Die Bestimmung von Jodiden bei Vorhandensein anderer Halogene. Mit 2 Figuren im Text. (8. Mai 1930.)	104
J. H. DE BOER, J. BROOS und H. EMMENS-Eindhoven: Herstellung der Alkalimetalle durch Reduktion ihrer Verbindungen mit Zirkonium. Mit einer Figur im Text. (1. Mai 1930.)	113
G. TAMMANN und E. JENCKEL-Göttingen: Über die Dehnungsgeschwindigkeit von Glasfäden beim Erhitzen. Mit einer Figur im Text. (16. Mai 1930.)	122
Aufruf für Bewerber um ein Stipendium aus der „van't Hoff-Stiftung“, zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie.	128

### Heft 3

Ausgegeben am 2. August 1930

R. FRICKE und P. JUCAITIS-Münster i. W., Untersuchungen über die Gleichgewichte in den Systemen $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Mit 12 Figuren im Text. (27. Mai 1930.)	129
C. C. PALIT und N. R. DHAR-Allahabad (Indien): Photochemische und induzierte Oxydation von Glyzerin durch Luft. (13. April 1930.)	150
K. P. CHATTERJI und N. R. DHAR-Allahabad (Indien): Photo-Oxydation von Chloroform im tropischen Sonnenlicht. (13. April 1930.)	155

GUSTAV F. HÜTTIG und ANTON ARBES-Prag: Beiträge zur Kenntnis der Oxydhydrate. XXVIII. Das System Calciumoxyd / Wasser. Mit 2 Figuren im Text. (20. Mai 1930.)	161
WILHELM JANDER-Würzburg: Diffusionserscheinungen bei einigen festen Wolframaten und Molybdaten. (20. Mai 1930.)	171
K. RÖTH-Göttingen: Die Härte aluminiumreicher binärer Legierungen in Abhängigkeit von der Konzentration des Zusatzmetalles. Mit 6 Figuren im Text. (24. Mai 1930.)	181
G. v. HEVESY und O. H. WAGNER-Freiburg i. Br.: Die Löslichkeit der Halogenide des Zirkoniums und Hafniums. Mit 3 Figuren im Text. (29. April 1930.)	194
R. D. KLEEMAN-Schenectady, U. Y., U. S. A.: Elektronenkonfiguration des Atoms und Massenwirkung. (29. April 1930.)	201
H. ZUR STRASSEN-Frankfurt a. M.: Das Gleichgewicht zwischen Eisen, Nickel und ihren Silikaten im Schmelzfluß. Mit 6 Figuren im Text. (19. Juni 1930.)	209
ALFONS KLEMENC-Wien: Zur Kenntnis der Harnstoffbildung in dem System Kohlensäure-Ammoniak beziehungsweise Kohlenoxysulfid-Ammoniak. (Grundlagen zu einem technischen Prozeß im letzteren System.) Mit 3 Figuren im Text. (13. Juni 1930.)	246
A. W. LAUBENGAYER und R. H. FLECKENSTEIN-Ithaka: Zinkdiäthyl. Reinigung, Eigenschaften, Handhabung. (14. April 1930.)	283

## Heft 4

Ausgegeben am 19. August 1930

A. v. KISS: Über die Neutralsalzwirkung der Ferri-Jodionenreaktion. I. Die Neutralsalzwirkung in verdünnten Lösungen. Mit 2 Figuren im Text. (10. Juni 1930.)	289
O. HÖNIGSCHMID und R. SACHTLEBEN: Revision des Atomgewichtes des Rheniums. Analyse des Silberperrhenats. (31. Juli 1930.)	309
W. HERZ: Über Verdampfungswärmen beim absoluten Nullpunkte. (21. Juni 1930.)	318
W. HERZ: Lichtbrechung und Molekelraum bei kristallisierten Salzen. (21. Juni 1930.)	320
G. SCHIKORR: Über das beim Rostvorgang auftretende Eisen(III)hydroxyd. Mit einer Figur im Text. (20. Mai 1930.)	322
GUNNAR ASSARSSON: Die Einwirkung von Kalkwasser auf Aluminiummetall. (23. Juni 1930.)	333
O. VON DEINES und G. ELSTNER: Über die Konstitution der hydro-schwefligen Säure. Mit einer Figur im Text. (24. Juni 1930.)	340
H. KAUTSKY und E. GAUBATZ: Zur Chemie der adsorptiven Bindung. I. Mit 5 Figuren im Text. (28. Juni 1930.)	382
ULLICH HOFMANN und EDELTRAUD GROLL: Die Kohlenstoffabscheidung aus Kohlenoxyd an Eisen III. Die Bildung von Eisenoxiden und Eisenkarbiden im Bodenkörper. Mit einer Figur im Text. 29. Juni 1930.)	414



## Untersuchungen im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$

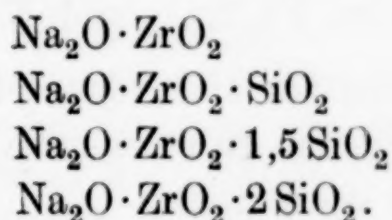
Von J. D'ANS und J. LÖFFLER

Mit 11 Figuren im Text

Die vorliegende Arbeit wurde in der Absicht unternommen, die im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$  auftretenden Bodenkörper und deren Existenzgebiete zunächst qualitativ und, soweit möglich, quantitativ zu bestimmen.

Das wenige, was in der Literatur bekannt war, wird in den einzelnen Abschnitten erwähnt werden.

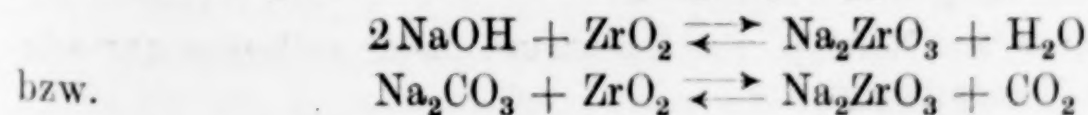
Ternäre Verbindungen wurden drei gefunden: das bekannte  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  und zwei neue Verbindungen  $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  und  $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ . Diese Verbindungen bilden gemäß ihrer Zusammensetzung eine einfache Reihe:



In den binären Systemen treten neben den Komponenten der Systeme  $\text{SiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  noch eine größere Zahl binärer Verbindungen auf, im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$  das Metazirkoniat  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ; im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  ist neben den bisher bekannten Verbindungen  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ , neu das Pyrosilikat  $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  gefunden worden.

Eine besondere Behandlung muß aber die Frage erfahren, wie man über die theoretische und praktische Schwierigkeit hinwegkommt, daß in dem System die eine Komponente, das  $\text{Na}_2\text{O}$ , als solche praktisch nicht anwendbar ist. Als Ersatz für dieses stehen uns zur Verfügung das  $\text{NaOH}$  und das  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Beide reagieren mit dem  $\text{SiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  unter Bildung aller angeführten binären Verbindungen, nur daß diese Bildung mit  $\text{NaOH}$  leichter verläuft und bei niederen Temperaturen als mit Soda vollständig wird.

Man muß von vornherein annehmen, daß die Umsetzungen z. B. zwischen  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{NaOH}$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  doppelte Umsetzungen sind:



und ganz analog beim  $\text{SiO}_2$ . Das Auftreten dieser Gleichgewichte ist experimentell sehr leicht nachweisbar und wird an geeigneter Stelle eingehender beschrieben werden.

Hier wäre nur hervorzuheben, daß  $\text{CO}_2$  weit stärker die Bildung der alkalireichsten Verbindungen erschwert als das  $\text{H}_2\text{O}$ . Man kann aber bei den in Frage kommenden Schmelztemperaturen den Partialdruck an  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  leicht so nieder halten, daß die Gleichgewichte nicht störend auftreten. Nicht zu vermeiden ist ihr Auftreten in den Teilen der binären und des ternären Systems, die relativ mehr Alkali als die alkalireichsten Verbindungen enthalten, insbesondere auch deshalb, weil in diesen Teilen des Systems die Schmelzpunkte bei niederen Temperaturen liegen.

Mit reinem  $\text{Na}_2\text{O}$  zu arbeiten, ist äußerst schwierig wegen seiner Hygroskopizität, seiner Flüchtigkeit, seiner Aggressivität gegen Platin und andere Gefäßmaterialien sowie seiner Eigenschaft, aus Luft Sauerstoff unter Bildung von Peroxyd aufzunehmen. Aus den angeführten Gründen ist da, wo freies Alkali in ein System eingeführt werden müßte, das  $\text{NaOH}$  gewählt worden. Die Untersuchung der Systeme endigt daher auch in den Punkten  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  und  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ .

Es wäre eine Aufgabe für sich, das sehr interessante System  $\text{NaOH-SiO}_2$  als ternäres System zu untersuchen. Das System  $\text{NaOH-SiO}_2\text{-ZrO}_2$  wäre dann ein quaternäres.

#### Rohmaterialien

Als Rohmaterialien wurden verwendet: 1. Hohenbockaer Quarzsand. Der Quarz enthielt 0,12% Verunreinigungen, zumeist  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , etwas  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO}$ .

2. Zirkonoxyd, das durch Verglühen von reinstem, hafniumarmen Zirkonammonoxalat bei etwa  $900^\circ$  hergestellt war. In einem Schwefelsäureaufschluß von 10 g war Eisen durch Rhodankali eben noch, Titan durch Wasserstoffsuperoxyd nicht mehr nachweisbar.

3. Zirkonsilikat: Rohes Zirkonsand wurde in ungemahlenem Zustande mehrere Male mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Ammonsulfat erhitzt, dann mehrere Male mit Flußsäure abgeraucht und gut ausgewaschen, um freie Kieselsäure, Titaneisen, Rutil und Monazit zu entfernen. Im gereinigten Sand ließen sich  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{CeO}_2$  nicht mehr nachweisen, die Analyse ergab:

$$\text{ZrO}_2 = 67,4\% \text{ statt theor. } 67,2\%$$

$$\text{SiO}_2 = 32,4\% \quad ,, \quad ,, \quad 32,8\%$$

4. Soda zur Analyse von KAHLBAUM.

5. Ätznatron aus Natrium von KAHLBAUM. Beide enthielten nur sehr geringe Mengen Verunreinigungen.



**Das binäre System  $\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$** 

Für den Schmelzpunkt des Zirkonoxyds liegen verschiedene Werte vor<sup>1)</sup>: RUFF<sup>2)</sup> bestimmte ihn zu  $2585^\circ$ , F. HENNING<sup>3)</sup> zu  $2687 \pm 20^\circ$ . Beide arbeiteten in etwa gleicher Apparatur, RUFF im Kohlerohrfen, HENNING im Wolframofen, in beiden Fällen konnte die Bildung niederer Oxyde wegen der reduzierenden Atmosphäre nicht ganz vermieden werden. HENNING hatte hafniumfreies Zirkonoxyd benutzt. Wir nehmen seinen Wert als den besten an. Wesentlich höheren Schmelzpunkt fanden E. WASHBURN und EARL E. LIBMAN<sup>4)</sup> in ihrer Beschreibung des binären Systems  $\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ . Sie schmolzen die zu untersuchenden Mischungen im Knallgasgebläse und richteten ihr Pyrometer auf die abfallenden Tropfen der geschmolzenen Masse. Sie gaben Werte an für Zirkonoxyd  $2720^\circ$ , für Zirkonsilikat (kongruent schmelzend)  $2550^\circ$ , für das Eutektikum  $\text{ZrO}_2-\text{ZrSiO}_4$  bei 40 Mol.-%  $\text{ZrO}_2$   $2450^\circ$ . Die Schmelzpunkte der an Kieselsäure reicheren Schmelzen waren unsicher. Nicht berücksichtigt waren die optischen Eigenschaften und die Dichte, die beim Zirkonsilikat so wechselnde Werte hat. Eben diese Eigenschaften haben STEVANOVIC<sup>5)</sup> und DOELTER<sup>6)</sup> genauer studiert, ohne die Tatsachen restlos zu klären. STEVANOVIC unterscheidet 3 Modifikationen des  $\text{ZrSiO}_4$ , die sich namentlich durch Lichtbrechung und spezifisches Gewicht voneinander unterscheiden. DOELTER hält den natürlichen Zirkon für eine feste Lösung von  $\text{ZrO}_2$  in  $\text{SiO}_2$ . Er stellte Zirkone dar, die  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  im Verhältnis 1 : 2 und 3 : 2 enthielten. Im ganzen ist das System noch wenig zu übersehen. Insbesondere sind die Differenzen der spezifischen Gewichte höchst auffallend. Auch die natürlichen sehr reinen Zirkonsilikate weisen sie auf, obwohl sie in gereinigtem Zustande, abgesehen von einem unterschiedlichen Gehalt an Beistoffen ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CePO}_4$  usw.), die Zusammensetzung sehr genau dem theoretischen Verhältnis entsprechend aufweisen. Wie weit die Schwankungen des spezifischen Gewichtes mit den Schwankungen im Gehalt an  $\text{HfO}_2$  gehen, ist nicht genau ermittelt. Der Gehalt an  $\text{HfO}_2$  schwankt zwischen etwa 1—3%  $\text{HfO}_2$  im Zirkonoxyd, er erreicht nur in seltenen Fällen höhere Werte.<sup>7)</sup> In der Natur tritt nur dieses eine Zirkonsilikat auf. Der Favas, Baddeleyit usw. sind Mischungen von  $\text{ZrSiO}_4$  mit weniger oder mehr  $\text{ZrO}_2$ , oft sogar enthalten sie nebenbei auch noch freies  $\text{SiO}_2$ .

Neue Bestimmungen in diesem binären System haben wir nicht ausgeführt.

**Das binäre System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$** 

Schmelzpunktsbestimmungen im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$  konnten aus rein experimentellen Gründen mit der zur Verfügung stehenden Appa-

<sup>1)</sup> Die Werte von PODSZUS (Z. angew. Chem. 30 (1917), 17] mit  $2950$  bis  $3000^\circ$  und der von TIEDE und BIRNBRÄUER [Z. anorg. Chem. 87 (1914), 129—174] mit  $2450^\circ$  sind veraltet.

<sup>2)</sup> RUFF, Z. anorg. Chem. 82 (1913), 373.

<sup>3)</sup> F. HENNING, Naturwiss. 13 (1925), 661.

<sup>4)</sup> E. WASHBURN u. EARL E. LIBMAN, Journ. Amer. Cer. Soc. 3 (1920), 634—640.

<sup>5)</sup> STEVANOVIC, Z. Kristallogr. 37 (1903), 247.

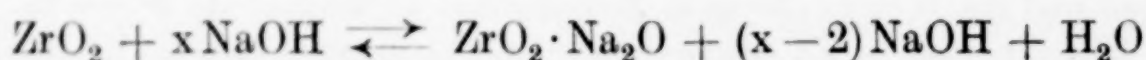
<sup>6)</sup> DOELTER, Naturwiss. 6 (1918), 289.

<sup>7)</sup> HEVESY, Z. anorg. u. allg. Chem. 133 (1924), 387.

ratur nicht durchgeführt werden. Das  $\text{Na}_2\text{O}$  hat bei den in Frage kommenden Temperaturen in den Schmelzen einen viel zu hohen Partialdruck. Man müßte geschlossene Apparate verwenden. Zudem greift es alle Metalle, auch Nickel und Platin, bei Gegenwart von Luft heftig an.

Aus den Ergebnissen der Feststellungen im ternären System kann nur so viel gefolgert werden, daß das  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  bei etwa  $1500^\circ$  inkongruent schmilzt.

Durch besondere Untersuchungen war festgestellt worden, daß im binären System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$  nur eine Verbindung, das Metazirkonat vorkommt. Bei der Untersuchung von geschmolzenem  $\text{NaOH}$  mit  $\text{ZrO}_2$ <sup>1)</sup> gemäß der Gleichung



konnte bei noch so stark veränderten Versuchsbedingungen nur der eine Bodenkörper nachgewiesen werden. Dasselbe Resultat wurde in Sodaschmelzen erhalten.

Das  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  wird von Wasser vollständig hydrolysiert. Es zieht bereits aus der Luft begierig Feuchtigkeit an. Das durch Hydrolyse entstandene  $\text{ZrO}_2$  ist in verdünnten Säuren löslich, wenn mit kaltem Wasser gearbeitet wird, in der Wärme altert es sehr rasch und wird in Säuren schwerlöslich. Geglühtes  $\text{ZrO}_2$  ist in verdünnte Säuren unlöslich, man kann so bequem und quantitativ das  $\text{ZrO}_2$ , das mit  $\text{NaOH}$  reagiert hatte, vom unveränderten trennen.

Das Alkali im Metazirkonat läßt sich quantitativ durch Titration bestimmen.

Über die Kristallform des Natriumzirkonats ist einiges in einem Anhang gesagt.

#### Das System $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

In der Literatur sind die folgenden Natriumsilikate als sicher beständig erwähnt:  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Zahlreiche Silikate der älteren Literatur<sup>2)</sup> sind durch die Arbeit von MOREY und BOWEN<sup>3)</sup> als nicht existenzfähig nachgewiesen worden. Die zahllosen Hydrate der Natriumsilikate interessieren uns hier nicht.

Für das  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , das kongruent schmilzt, liegen ältere, aber voneinander abweichende Schmelzpunktsbestimmungen vor.<sup>2)</sup> Sehr genau

<sup>1)</sup> Hierüber wird an anderer Stelle ausführlicher berichtet Ber. 63 (1930), 1446, dortselbst auch die Literatur über  $\text{ZrO}_2-\text{Na}_2\text{O}$ -Verbindungen.

<sup>2)</sup> Vgl. GMELIN-KRAUT, 8. Aufl., Nr. 21 (1928), S. 871.

<sup>3)</sup> MOREY u. BOWEN, Journ. phys. Chem. 28 (1924), 1167.



sind dagegen die ausgezeichneten Bestimmungen von F. M. JAEGER<sup>1)</sup> und die von MOREY und BOWEN.<sup>2)</sup> Der Schmelzpunkt liegt bei  $1088^\circ$ . Diese Zahl konnte bestätigt werden. Dieser Schmelzpunkt, der leicht und mit größter Genauigkeit reproduzierbar ist, wurde von uns später zur Eichung der Thermoelemente benutzt.

Im Gegensatz zu diesen fanden GINSBERG und NIKOGOSIAN<sup>3)</sup> für  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  einen Schmp. von  $1093^\circ$ .

Von MOREY und BOWEN ist mit großer Sorgfalt das Teilsystem  $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{SiO}_2$  untersucht worden. In der Fig. 4 ist dieses System nach den Ergebnissen von MOREY und BOWEN wiedergegeben worden.

Über die Existenzbedingungen des Natriumorthosilikates ist sehr wenig Bestimmtes bekannt. Während E. JORDIS<sup>4)</sup> das Natriumorthosilikat aus einer Schmelze der Zusammensetzung  $1\text{SiO}_2 + 8\text{NaOH}$  durch Abschöpfen fand, bemerkt E. KITTL<sup>5)</sup>, daß eine Schmelze der Zusammensetzung  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{SiO}_2$ , ohne zu kristallisieren, als Glas erstarrt. Es ist nicht verständlich, auf welche Weise dies Resultat erhalten werden konnte. Indessen ist zu beklagen, daß diese Bemerkung Eingang in die neueste Auflage des Gmelin-Kraut gefunden hat, und somit allgemein eine vollständig irrige Ansicht über das Orthosilikat verbreitet ist. Bei der ausgezeichneten Kristallisierfähigkeit des  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  ist es praktisch kaum möglich, ein Glas der Zusammensetzung  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{SiO}_2$  zu erhalten. P. NIGGLI<sup>6)</sup> untersuchte die Gleichgewichte zwischen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{SiO}_2$ . Er stellte ebenfalls die Existenz des Orthosilikates fest. Durch besondere Versuche haben wir nachweisen können, daß ein alkalireicheres Silikat nicht existiert.

Die Schmelzpunktskurve zwischen  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ist durch eine Reihe von Bestimmungen von uns ausgefüllt worden, zwischen beiden tritt noch das Pyrosilikat auf. Die Bildung des  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  aus  $\text{SiO}_2$  und  $\text{NaOH}$  geht so gut wie quantitativ vor sich, so daß die Anwendung von  $\text{Na}_2\text{O}$  entbehrlich war. Zur Darstellung des reinen  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  und der zwischenliegenden Schmelzen bis zum  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  wurde folgende Arbeitsweise als die beste benutzt: Gewogene Mengen  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{NaOH}$  wurden einzeln in wenig Wasser gelöst, vermischt und in

<sup>1)</sup> F. M. JAEGER, Z. Kristallogr. 53 (1914), 632.

<sup>2)</sup> MOREY u. BOWEN, l. c.

<sup>3)</sup> Nachr. geoch. Sekt. Ver. Met. Chem. Pol. Inst. Leningrad 1924. Chem. Zbl. 1926, I<sub>2</sub>, 3383.

<sup>4)</sup> E. JORDIS, Z. anorg. Chem. 58 (1908), 98.

<sup>5)</sup> E. KITTL, Z. anorg. Chem. 77 (1912), 335.

<sup>6)</sup> P. NIGGLI, Z. anorg. Chem. 84 (1914), 229—272.

Nickelgeräten unter Ausschluß von Kohlensäure eingedampft. Die eingedampfte Masse wurde dann im Nickeltiegel bei etwa  $700^{\circ}$  vorgeglüht und zuletzt im Platintiegel klar geschmolzen. Vom Metasilikat bis zum Pyrosilikat wurden die Schmelzen ohne weiteres kohlenstofffrei erhalten, was bei den Mischungen von Ortho- bis Pyrosilikat nicht ganz erreicht werden konnte. Außerdem machte sich hier schon der Angriff des Natrons auf das Platin bemerkbar. Die Analysen der Mischungen wurden wie üblich ausgeführt, die Kieselsäure durch Salzsäure unlöslich gemacht und mit Flußsäure auf Reinheit geprüft. Das Natrium wurde als Sulfat gewogen. Die Kohlensäure wurde durch verdünnte Schwefelsäure ausgetrieben und in Natronkalk aufgefangen. Bei der Berechnung der Verhältnisse  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  wurde die Soda vom Alkali abgezogen, also z. B.

$$45 \text{ Mol-}\% \text{ SiO}_2, 1,5 \text{ Mol-}\% \text{ CO}_2, 53,5 \text{ Mol-}\% \text{ Na}_2\text{O}$$

$$\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 52,0:45 = 53,6:46,4.$$

Unsere Apparatur zur Bestimmung der Schmelzpunkte bestand aus einem normalen Tiegelofen von Heraeus. In diesem befand sich

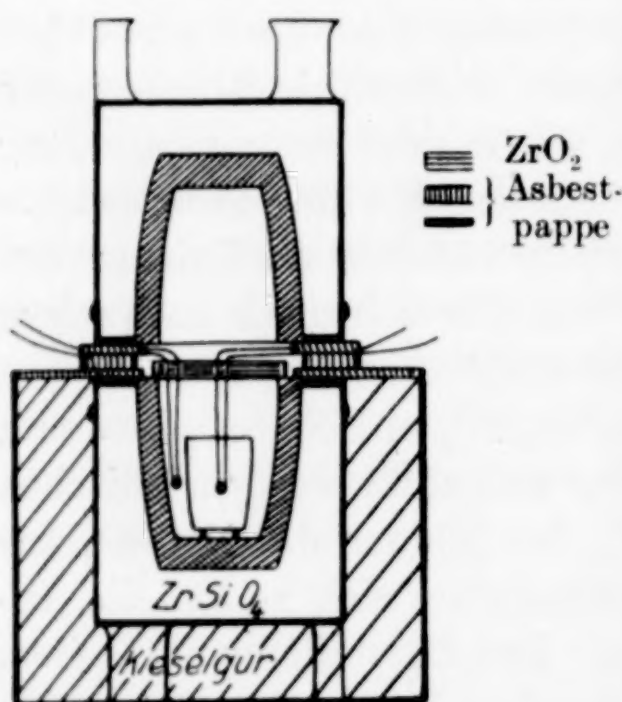


Fig. 1

der Platintiegel, der etwa mit je 20–25 g Schmelze beschickt war. Die Temperatur innerhalb der Schmelze und die zwischen Tiegel und Ofenwand wurde durch je ein nacktes, geeichtes Platin-Platinrhodium-Thermoelement gemessen. Der Tiegelofen war mit einer etwa 4 mm dicken Zirkonoxydplatte abgedeckt, die vier feine Löcher hatte, durch die die Schenkel der Thermoelemente durchgezogen waren. Auf dem Tiegelofen war über diese Platte ein zweiter Ofen gestülpt, dessen Temperatur stets einige Grade höher

als die der Schmelze gehalten wurde. Zur besseren Wärmeisolierung des eigentlichen Schmelzofens war die Asbestisolierung durch Zirkonsilikat ersetzt, und der ganze Ofen in eine Blechbüchse gesetzt worden, so daß Boden und Seitenwandungen durch je 5 cm Kieselgur umgeben waren. Ferner waren die sehr störenden Blechabdeckungen der beiden Tiegelöfen entfernt und durch Asbestplatten ersetzt worden. Vor der eigentlichen Schmelzpunkts-



bestimmung wurden der Ofen mehrere Stunden erhitzt, damit das ganze System sich in thermischem Gleichgewicht befand. Das Ofeninnere wurde gegen die Einwirkung der  $\text{Na}_2\text{O}$ -Dämpfe durch einen öfter erneuerten Anstrich von gepulvertem Zirkonsilikat geschützt, das mit dem  $\text{Na}_2\text{O}$  eine erst bei etwa  $1500^\circ$  schmelzende Verbindung eingeht.

Die Vorzüge dieser Anordnung bestehen darin, daß man mit den sehr bequem zu handhabenden Tiegelöfen scharfe Haltepunkte erreicht. Dies ist besonders auf die gute Isolierung des Ofens und auch auf den Umstand zurückzuführen, daß das Thermoelement, das selbst Wärme weder ableiten noch zuleiten kann, den thermischen Mittelpunkt des Systems nicht beeinflusst.

Ein weiterer Vorteil des Ofens war der, daß er den bei Schmelzpunktsbestimmungen erforderlichen Temperaturveränderungen durch Variation des Heizstromes mit geringer Trägheit folgte, was von besonderem Nutzen war bei Schmelzen mittlerer Kristallisationsfähigkeit. Diese Schmelzen kristallisierten spontan bei der Abkühlung, wenn man eben nach Überschreitung des Schmelzpunktes den Ofen rasch wenig unter die Schmelztemperatur bringen konnte.

Die Erhitzungs- bzw. Abkühlungsgeschwindigkeit des Ofens wurde mit  $3-5^\circ$  pro Minute gewählt. Abgelesen wurde alle 30 Sekunden, einmal die Ofentemperatur, dann die Temperatur der Substanz.

Zur Eichung wurden verwendet der Schmelzpunkt reinsten Natriumsulfates,  $884^\circ$ , und der des reinen Natriummetasilikates,  $1088^\circ$ . Das Natriummetasilikat wurde auf folgende Weise erhalten: 21,200 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , bei  $400^\circ$  gewichtskonstant getrocknet, wurden mit 12,012 g schwach gegläuhter Kieselsäure (Quarz) unter peinlichster Vermeidung von Verlusten sehr innig vermischt und im Platintiegel allmählich auf  $1100^\circ$  erhitzt. Die Reaktion  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$  vollzieht sich, ohne daß größere Mengen geschmolzenen Salzes auftreten, was einen so gut wie verlustfreien Verlauf gewährleistet. In etlichen Fällen wurde der Verlust, der durch Mischen und Glühen eingetreten war, durch Wägen festgestellt, er betrug im Höchstfalle  $15 \text{ mg} = 0,06\%$ . Die Genauigkeit dieser Herstellungsart ist so groß, daß auf Analysen verzichtet werden konnte. Die Schmelzpunktsbestimmungen des so hergestellten  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ergaben bis zu 15 Minuten lange konstante Haltepunkte auf den Abkühlungskurven mit zum Teil sehr scharfen Knicken, die gefundenen Werte lagen zwischen  $1086^\circ$  und  $1088^\circ$ , die überwiegende Mehrzahl bei  $1088^\circ$ , so daß diese Temperatur als die Schmelztemperatur des  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  in Übereinstimmung mit den Mes-

sungen von MOREY und BOWEN angesehen werden muß. Die Schmelzpunkte des Natriumsulfates ergaben den theoretischen Wert von  $884^{\circ}$ , und bei gleicher Substanzmenge von etwa 25 g wurden ebenfalls Haltezeiten von 15 Minuten erreicht. Die Schmelzpunkte, die über  $1200^{\circ}$  lagen, wurden in einem Ofen nach BOEKE<sup>1)</sup> durch Erhitzungskurven ermittelt. Die Eichung für die höheren Temperaturen wurde mittels synthetischem Diopsid (Schmp.  $1391^{\circ}$ ) vorgenommen.

Nach dem gleichen Schema sind alle die folgenden Schmelzpunktsbestimmungen ausgeführt worden, so daß nur noch eine Zusammenstellung der einzelnen Ergebnisse erforderlich ist.

Um ein Bild der Empfindlichkeit unserer Versuchsanordnung zu geben, sind in der Fig. 2 einige Erhitzungs- und Abkühlungskurven von Schmelzpunktsbestimmungen im binären System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  wiedergegeben.

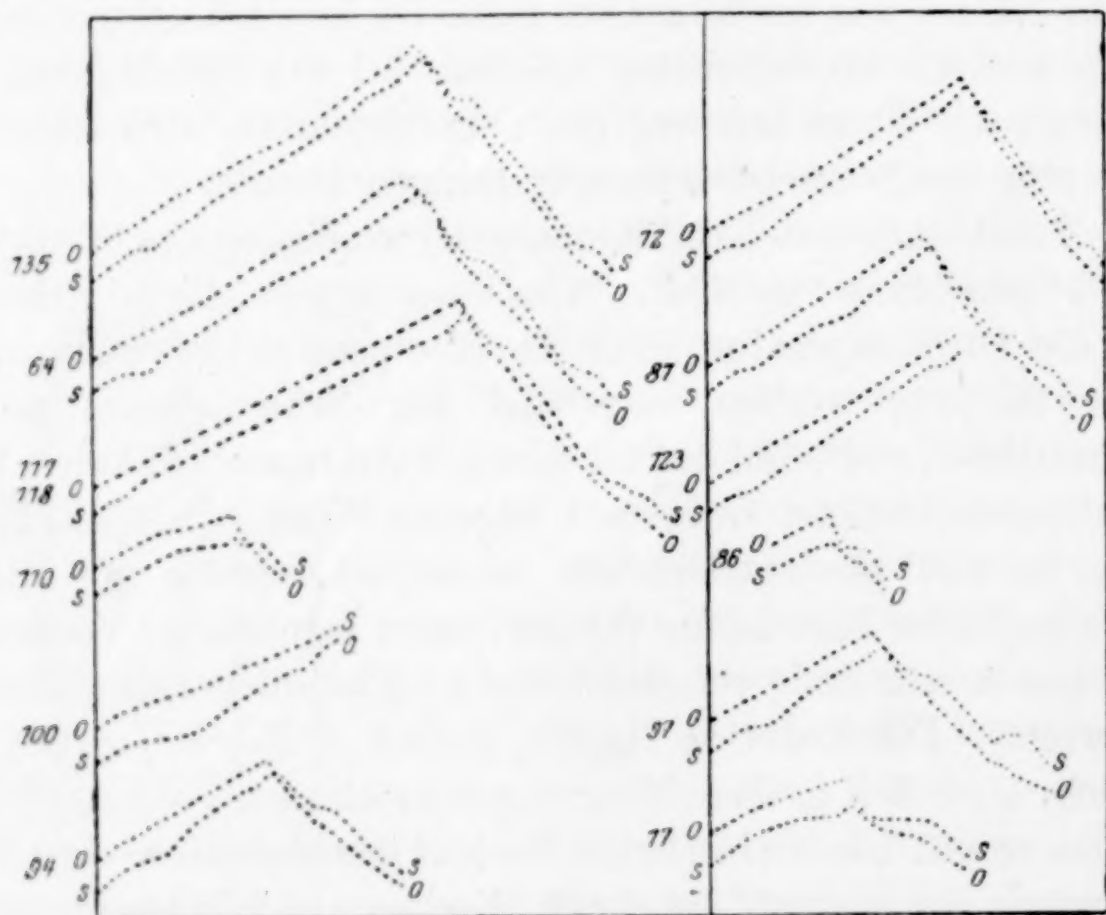


Fig. 2

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Bestimmungen zusammengefaßt worden. Die einzelnen Bestimmungen sind in der Dissertation des einen von uns (L.) aufgeführt, und es sei auf diese verwiesen.

<sup>1)</sup> BOEKE, N. Jahrb. f. Min. 1912 I, S. 97.



Tabelle 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Punkt	Vers.- Nr.	Zusammensetzung Mol.-%			Thermische Effekte Erhitzungskurv.   Abkühlungsk.				Korr. Temp. ° C
		Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	primär	° C	primär	° C	
					° C		° C		
1	135/6	66,3	33,7	1,5	—	960	1075	958	1080
2	96/73	65,1	34,9	2,1	—	960	1057	958	1065
3	62/4	64,9	35,1	1,9	—	960	1048	963	1060
4	87/8	63,9	36,1	2,2	1000	958	989	—	1025
5	121/3	62,4	37,6	1,1	1062	959	—	—	1065
6	114/20	61,3	38,6	0,9	1090	958	—	—	1092
7	108/11	60,4	39,6	0,3	1114	—	1114	—	1115
8	84/6	59,3	40,7	—	1110	—	1110	—	—
9	100/03	55,8	44,2	—	1069	1016	—	1015	—
10	95/7	53,2	46,7	—	1065	1015	1061	1015	—
11	91/4	52,0	48,0	—	1074	1014	1064	1012	—
12	15/17	50,0	50,0	—	1088	—	1086	—	—

Die gefundenen Schmelzpunkte und die eutektische Temperatur sind wegen der Anwesenheit der Soda vom Schmelzpunkt des Orthosilikats bis zu dem des Pyrosilikats zu nieder. Experimentell ist eine Korrektur hierfür nicht versucht worden. Es läßt sich aber verhältnismäßig einfach eine solche graphisch ermitteln, und zwar auf Grund der folgenden Überlegungen. Es kann angenommen werden, daß der Betrag der Schmelzpunktserniedrigung durch die Sodamoleküle größenordnungsmäßig derselbe ist wie der durch die hinzukommenden Moleküle des zweiten Natriumsilikats. Man zeichnet ein Diagramm des binären Systems  $\text{Na}_4\text{SiO}_4-\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  und trägt nun in das Diagramm die aus der Tabelle leicht umzurechnenden Werte ein. Dies ist in Fig. 3 geschehen einmal für  $x\text{Na}_4\text{SiO}_4 + y\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7 = 100$  (gestrichelt) und ein anderes Mal für  $x'\text{Na}_4\text{SiO}_4 + y'\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7 + z\text{Na}_2\text{CO}_3 = 100$  (ausgezogen).

Extrapoliert man die so gewonnene Schmelzpunktskurve bis zum darstellenden Punkt der reinen Verbindungen, so erreicht man eine Korrektur der Schmelzpunkte, die allerdings von der Zweckmäßigkeit der theoretisch angenommenen Schmelzpunktserniedrigung etwas abhängig ist. Die so der Kurve entnommenen, korrigierten Temperaturwerte sind für das reine binäre System frei von Soda in Spalte 10 der Tabelle 3 eingetragen.

Der im Teilsystem  $\text{Na}_4\text{SiO}_4-\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  auftretende Haltepunkt bei  $960^\circ$  ist nicht das Eutektikum, sondern ein Umwandlungspunkt des festen primär auskristallisierten Orthosilikats in eine zweite Modifika-

tion. Der thermische Effekt dieser Umwandlung muß ein bedeutender sein, da die Haltezeiten verhältnismäßig lange sind. Das Eutektikum konnte nicht beobachtet werden, da es durch den Gehalt an Soda zu einem Temperaturintervall ausgezogen ist, das durch die Umwandlung des Orthosilikats verwischt wird. Der Umwandlungspunkt wird durch Zusatz von Kochsalz nicht verschoben. Ein Versuch ergab bei An-

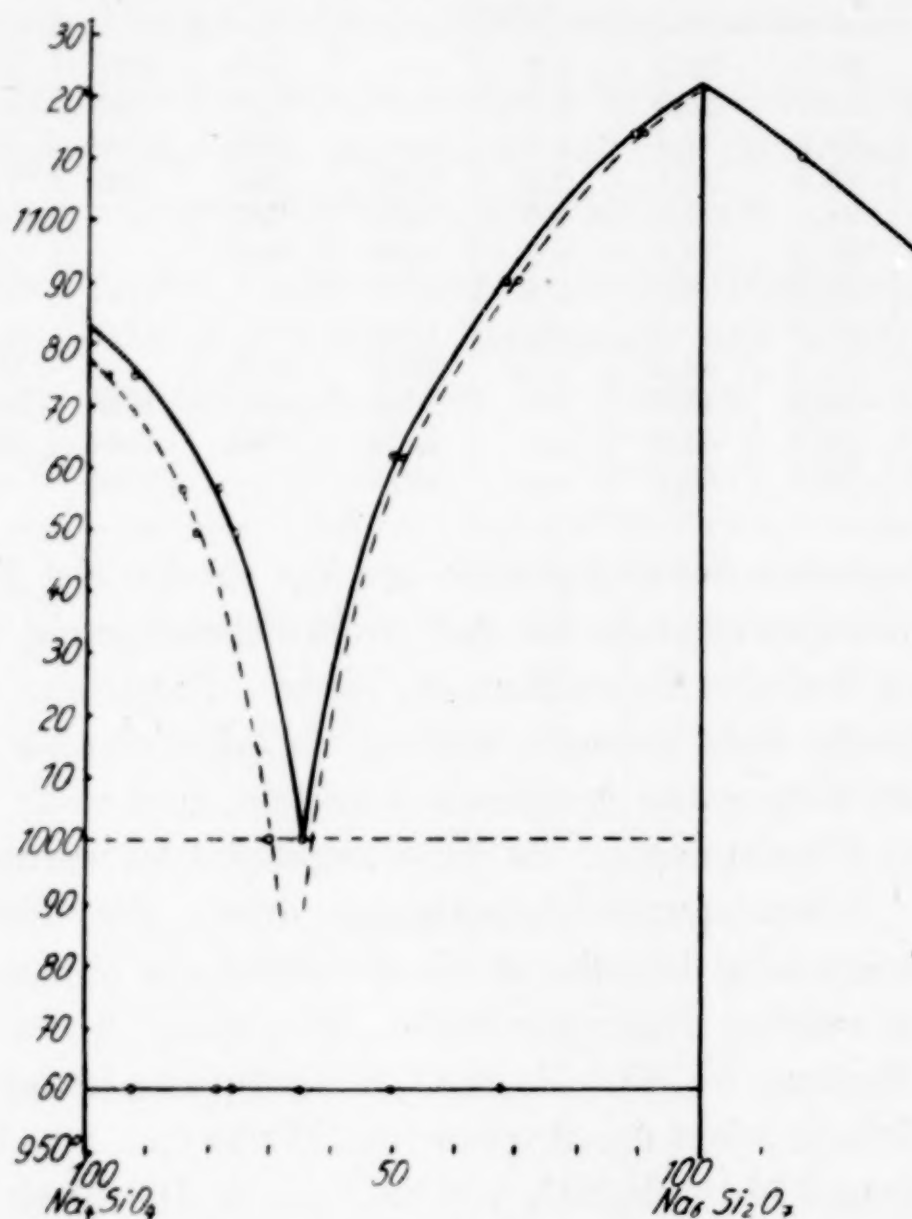


Fig. 3

wendung von 2,5 Gew.-% NaCl einen Haltepunkt wieder bei 960°, der weder ein eutektischer Kristallisationspunkt sein kann, da dieser unterhalb 800° liegen muß, noch ein Punkt primärer Kristallisation ist, da eine Schmelze mit der doppelten Menge Kochsalz = 5 Gew.-% zufälligerweise primär kristallisierte bei 960°, was durch eine wesentliche Verlängerung der Haltezeiten einwandfrei nachgewiesen ist.

Für die Annahme einer Umwandlung spricht noch die Verlängerung der Haltezeiten bei 960°, je mehr man sich in der Zusammensetzung dem reinen Orthosilikat nähert.

Die eutektische Temperatur muß bei unseren Versuchen (trotz



der Anwesenheit von Soda) etwas oberhalb der Umwandlungstemperatur gelegen haben, da der thermische Effekt dieser Umwandlung bis in die Pyrosilikatseite weit hinein nachzuweisen war.

Wir haben versucht, von Orthosilikat ausgehend, durch Zusatz von  $\text{Na}_2\text{O}$  (das aus  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Na}$  dargestellt war) auch einen Teil des zweiten Astes der Schmelzpunktskurve des Orthosilikats zu realisieren,

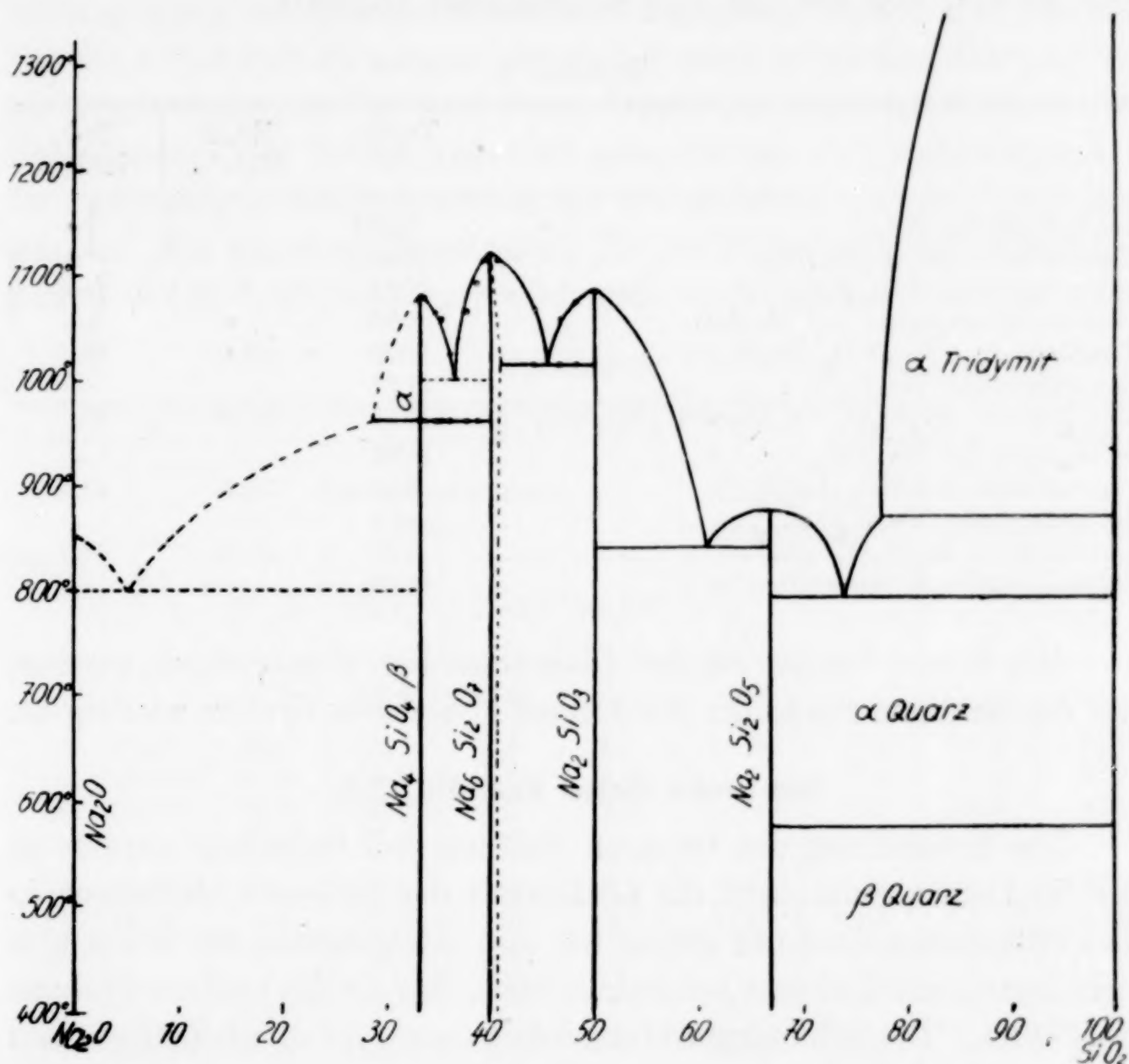


Fig. 4

aber vergeblich, da die Pt-Tiegel und Thermoelemente dem Angriff der Schmelzen nicht standhielten. Beim Pyrosilikat ist es sehr wahrscheinlich, daß eine geringe Mischkristallbildung mit dem Metasilikat eintritt. Dafür spricht: 1. daß der thermische Effekt des Eutektikums in Schmelzen, die weniger als 42 Mol-%  $\text{SiO}_2$  enthalten, nicht mehr nachweisbar war; 2. daß aus Schmelzen von Pyrosilikat mit wenig Metasilikat erhaltene Kristalle bei der kristallographischen Untersuchung orientiert eingelagerte Kriställchen geringerer Lichtbrechung ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) aufwiesen, was für eine sekundäre Bildung spricht; 3. daß

im ternären System in diesem Gebiet als Endpunkt der Kristallisation stets ein Pyrosilikat mit einem Überschuß an  $\text{SiO}_2$  gefunden wurde, worüber Näheres später noch berichtet wird.

Die wichtigsten konstanten Temperaturen, nebst Zusammensetzung der Eutektika für das System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Es sind genommen worden die Zahlen von MOREY und BOWEN und die von uns gewonnenen Zahlen<sup>1)</sup>.

Tabelle 2

	Temp. °C	$\text{Na}_2\text{O}$ Mol-%	$\text{SiO}_2$ Mol-%
Schmelzpunkt $\text{Na}_2\text{O}$ . . . . .	850 ?	—	—
Eutektikum $\text{Na}_2\text{O}-\text{Na}_4\text{SiO}_4$ . . . . .	(800) ?	?	?
Schmelzpunkt $\alpha\text{-Na}_4\text{SiO}_4$ . . . . .	1083	—	—
Umwandlungspunkt $\alpha\text{-}\beta\text{-Na}_4\text{SiO}_4$ . . . . .	960	—	—
Eutektikum $\alpha\text{-Na}_4\text{SiO}_4\text{-Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ . . . . .	1000	63,5	36,5
Schmelzpunkt $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ . . . . .	1122	—	—
Eutektikum $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ — Mischkr.- $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . . . . .	1015	54,5	45,5
Schmelzpunkt $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . . . . .	1088	—	—
Eutektikum $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . . . . .	840	38,5	61,5
Schmelzpunkt $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . . . . .	874	—	—
Eutektikum $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-Quarz}$ . . . . .	793	25,9	74,1
Schmelzpunkt Kristobalit . . . . .	1710	—	—

Mit diesen Zahlen ist das Diagramm Fig. 4 gezeichnet worden, das den heutigen Stand der Kenntnisse über dieses System wiedergibt.

#### Das ternäre System $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$

Die Behandlung des ternären Systems soll begonnen werden an der  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ -Seite, weil die Löslichkeit der Zirkonverbindungen in den Silikatschmelzen nur gering ist, und infolgedessen die Schmelzen sich experimentell ebenso behandeln lassen, wie die des binären Systems  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ . Die Schmelzpunktserniedrigungen, die durch Zufügen von  $\text{ZrO}_2$  entstehen, betragen im Höchsthalle 20°. Beteiligt an den Gleichgewichten sind der Reihe nach die Zirkonverbindungen  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ ,  $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  und  $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ . Über die Grenzen der Gebiete der Zirkonverbindungen selbst sind zahlreiche Versuche angestellt worden, die später beschrieben werden sollen.

Die Lage der Grenzkurven zwischen Natriumsilikaten und Zirkonverbindungen wurde folgendermaßen festgestellt: Bestimmten Schmelzen der Natriumsilikate wurden mit 0,5 Mol-% beginnend steigende Mengen an  $\text{ZrO}_2$  zugesetzt. Danach wurde so hoch erhitzt, bis sich

<sup>1)</sup> Für die sodahaltigen Schmelzen die aus der graphischen Korrektur ermittelten Werte.



alles Zirkonoxyd in Lösung befand, worauf die Temperatur-Zeitkurven aufgenommen wurden. Bei kleineren Zusätzen an  $\text{ZrO}_2$  wurde zunächst ein Sinken, aber über eine gewisse Menge  $\text{ZrO}_2$  hinaus ein Wiederansteigen der Schmelztemperaturen beobachtet.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 und Fig. 6 verzeichnet, in der auch die aus den Erniedrigungen der Schmelzpunkte ableitbaren Zusammensetzungen der eutektischen Schmelzen angegeben worden sind. In der Tabelle sind ferner die ausgezeichneten Punkte der ganzen Grenzkurve hervorgehoben, zum Teil sind deren Werte nur abgeleitet, was durch Einklammern der Zahlen kenntlich gemacht ist. Die Schmelzpunkte der sodahaltigen Schmelzen sind wie früher schon erläutert korrigiert worden. Die genauere Begründung für die angenommenen Existenzgebiete der  $\text{ZrO}_2$ -Bodenkörper wird noch ausführlich darzulegen sein.

Tabelle 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Punkt	Vers.- Nr.	Zusammensetzung Mol-%				Thermische Effekte			
						Erhitzungsk.		Abkühlungsk.	
		$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	$\text{ZrO}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	prim. °C	eut. °C	prim. °C	eut. °C
F		(66,2	32,5	1,2)	—	—	—	—	—
13	144/7	66,0	33,5	0,5	1,7	1070	960	1070	958
14	168/70	65,8	33,0	1,2	1,5	—	959	1049	959
15	171/2	65,3	33,0	1,7	1,7	—	959	1055	959
G		63,3	37,5	0,2	—	—	—	—	—
16	155/9	59,5	39,1	1,4	0,3	—	1107	—	1106
17	161/7	59,0	39,0	2,0	0,3	1113	1105	—	1104
H		59,7	39,0	1,2	—	—	—	—	—
J		55,5	42,5	2,0	—	—	—	—	—
18	148/50	54,4	45,0	0,6	—	1022	1006	—	1006
19	151/4	54,0	44,8	1,2	—	1020	1007	—	1007
K		54,0	45,0	1,0	—	—	—	—	—
20	58/61	50,0	48,3	1,7	—	1075	—	1074	—
L		49,1	49,1	1,7	—	—	—	—	—
21	29 a/31	49,6	49,6	0,7	—	1085	1076	1084	1076
22	21/4	49,1	49,1	1,7	—	—	1079	—	1076
23	25/9	48,5	48,5	3,0	—	1097	1077	—	1076
M		47,8	50,5	1,7	—	—	—	—	—

### Die Existenzgebiete der Zirkonverbindungen

#### 1. Das Teilsystem $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{ZrO}_2$

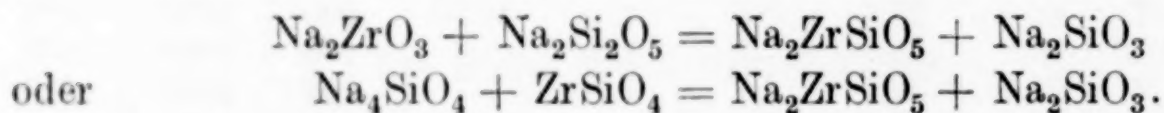
Es erschien, um die Lage der einzelnen Existenzgebiete annähernd festzulegen, zweckmäßig, zunächst das  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  zu untersuchen. In

der Literatur finden sich folgende Angaben: GIBBS<sup>1)</sup> stellte fest, daß beim Erhitzen von Zirkonsilikat mit dem vierfachen Gewicht an Soda nicht, wie SCHERER geglaubt hatte, Natriumzirkoniat entsteht, sondern ein Pulver, das etwa die Zusammensetzung hatte  $\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  wie 4:3,5:3. L. BOURGEOIS<sup>2)</sup> fügte der Soda noch eine nicht angegebene Menge  $\text{SiO}_2$  hinzu, „um die Schmelze genügend sauer zu machen“. Er wollte das Zirkonsilikat umkristallisieren und erhielt das  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  rhombische, pseudohexagonale Prismen mit starker Doppelbrechung.

Schon bei der Löslichkeitsbestimmung der Zirkonverbindungen hatte sich zweierlei gezeigt: Zunächst die wichtige Tatsache, daß Zirkonoxyd mit den Schmelzen schwieriger ins Gleichgewicht kam als Zirkonverbindungen, wie  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  oder  $\text{ZrSiO}_4$ . Zweitens, nach dem Lösen von  $\text{ZrO}_2$ -haltigen Schmelzen des Natriumsilikats in Wasser blieb ein Körper zurück, der aus sechskantigen Nadeln bestand. Die Analyse ergab:

$\text{SiO}_2$  33,9 Mol-%;  $\text{Na}_2\text{O}$  33,1 Mol-%;  $\text{ZrO}_2$  33,0 Mol-%.

Zur Reindarstellung dieses Körpers wurde zunächst der Weg gewählt, Zirkonverbindungen mit Natriumsilikaten reagieren zu lassen unter Bildung von  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  und Natriummetasilikat, das als Kristallisationsmittel dienen sollte:



Zur Darstellung des Natriumzirkonsilikats wurden 2,464 g  $\text{ZrO}_2$  (20 Millimol) mit 2,12 g Soda (20 Millimol) innig gemischt und so lange auf 950° erhitzt, bis der Gewichtsverlust gleich 0,88 g  $\text{CO}_2$  (20 Millimol) war. Weiterhin wurden 2,402 g  $\text{SiO}_2$  (40 Millimol) mit 2,12 g Soda (20 Millimol) zu einem klaren Glas geschmolzen, das Glas Natriumdisilikat wurde gepulvert, mit dem Natriumzirkoniat vermischt und 48 Stunden auf etwa 1080° erhitzt. Die Schmelze wurde mit Wasser erschöpfend extrahiert und der Rückstand analysiert. Es waren löslich in Salzsäure 19,3 Millimol  $\text{ZrO}_2$ , 21,3 Millimol  $\text{SiO}_2$  und 17,3 Millimol  $\text{Na}_2\text{O}$ , in Schwefelsäure 0,6 Millimol  $\text{ZrO}_2$ , ein kleiner Rest, der sich der Reaktion  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2 = \text{Na}_2\text{ZrO}_3 + \text{CO}_2$  entzogen hatte.

Die Reaktion  $\text{Na}_4\text{SiO}_4 + \text{ZrSiO}_4 = \text{Na}_2\text{ZrSiO}_5 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$  ergab ein Molverhältnis  $\text{ZrO}_2:\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  wie 31,2:41,8:27,0. Es hat sich

<sup>1)</sup> GIBBS, Pogg. Ann. 71 (1847), 564.

<sup>2)</sup> L. BOURGEOIS, Bull. soc. philomat. 7 (1883/84), 8, 50.



also tatsächlich durch Umsetzung der beiden Komponenten in erheblicher Menge der erwartete Körper  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  gebildet. (Auf den hierbei immer auftretenden Überschuß an  $\text{SiO}_2$  wird später noch zurückzukommen sein.)

Da mit geschmolzenem Natriummetasilikat das reine  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  im Gleichgewicht ist, wurde also das so erhaltene rohe Natriumzirkonsilikat in  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -Schmelzen umkristallisiert.

20 g des rohen Natriumzirkonsilikats wurden mit 100 g reinstem Natriummetasilikat in einem Tiegel aus Zirkonoxyd langsam auf etwa  $1300^\circ$  erhitzt und dann sehr langsam abgekühlt. Nach dem Abkühlen waren in dem Schmelzkuchen deutlich zwei Schichten zu unterscheiden, die obere bei 59facher Vergrößerung noch homogen erscheinend, die untere uneinheitlich. Die obere enthielt neben  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{SiO}_2$  1,7 Mol-%  $\text{ZrO}_2$ .

Das primär ausgeschiedene  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  hatte sich bei dem Abkühlen zu Boden gesetzt, und darüber lag die Mischung, die der eutektischen Zusammensetzung entspricht, ein Beweis für die Richtigkeit der früher schon beschriebenen Schmelzpunktsbestimmungen, die ebenfalls 1,7 Mol-%  $\text{ZrO}_2$  für das Eutektikum  $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  ergeben hatten.

Im Anschluß an die Mitteilung von GIBBS (l. c.) wurde noch eine andere, weit bequemere Methode zur Herstellung des  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  gefunden. GIBBS hatte Zirkonsilikat mit Soda im Gewichtsverhältnis 1:4, d. h. im Molverhältnis 1:7 geschmolzen und Natriumzirkonsilikat erhalten, allerdings war der Aufschluß etwas über diesen Körper hinausgegangen, es war etwas Natriumzirkoniat und Natriumsilikat entstanden, so daß die Analyse des in Wasser unlöslichen Teiles nur annähernd die Formel  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$  ergab. Im Anschluß daran wurde nun festgestellt, daß die überschüssigen 6 Mole Soda zur Reaktion durchaus unnötig sind: Zirkonsilikat und Soda im Molverhältnis 1:1 reagieren bei Temperaturen oberhalb des Sodaschmelzpunktes unter Bildung von Natriumzirkonsilikat und Kohlensäure. Diese Reaktion wird dadurch besonders günstig beeinflusst, daß nur das hoch schmelzende  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  als lockeres Pulver entsteht. Um beim praktischen Versuch eine möglichst vollständige Umsetzung zu erreichen, wurde ein Überschuß von 10% der berechneten Sodamenge noch hinzugefügt.

1,83 g  $\text{ZrSiO}_4$  (= 10 Millimol) + 1,17 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (= 11 Millimol) wurden im Achatmörser innigst gemischt und 1 Stunde auf etwa  $1050^\circ$  erhitzt.

Es waren löslich	in Wasser	in verd. HCl	in $\text{H}_2\text{SO}_4$
Mol-% $\text{Na}_2\text{O}$ . . . . .	5,6	28,9	0,7
„ $\text{SiO}_2$ . . . . .	2,0	30,5	0,5
„ $\text{ZrO}_2$ . . . . .	—	29,3	2,4

In der Hauptsache war also reines Natriumzirkonsilikat entstanden, das sich in Salzsäure löst, das Zirkonsilikat war verschwunden.

Schon aus dem Vorigen ist die wichtigste chemische Eigenschaft des Natriumzirkonsilikates zu ersehen: Säuren greifen es stark an; so löst es sich in etwa 10%iger Salzsäure beim Kochen vollständig, einschließlich der darin enthaltenen Kieselsäure. Andere Säuren lösen nur das Alkali oder das Alkali und das Zirkonoxyd. Wie schon erwähnt, bleibt das Natriumzirkonsilikat beim Extrahieren solcher alkalischer Schmelzen mit Wasser unangegriffen, so daß auf diese Weise quantitativ das  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  von den Natriumsilikaten getrennt, aber auch neben Natriumzirkoniat quantitativ bestimmt werden kann, da dieses sein gesamtes Alkali an Wasser abgibt. Es sei also im Anschluß hieran die „Methode der fraktionierten Auflösung und Analyse“ genauer beschrieben, die sich im Verlauf der Untersuchungen im ternären System wie auch im binären System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$  zu ihrer endgültigen Gestalt entwickelt und besondere Dienste bei der Bestimmung der Grenzkurve  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3-\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  geleistet hat. In Wasser löslich sind die Silikate des Natriums, das  $\text{Na}_2\text{O}$  des Zirkoniates sowie etwa vorhandenes überschüssiges Alkali in Form von Soda oder Ätznatron. In Salzsäure gehen in Lösung das Zirkonoxyd des Natriumzirkoniats und das Natriumzirkonsilikat, mit konzentrierter Schwefelsäure wird endlich wasserlöslich gemacht das freie Zirkonoxyd. Das Zirkonsilikat und etwa vorhandene Kieselsäure bleiben unlöslich zurück und können voneinander durch Flußsäure getrennt werden. Ausgeführt wurde die Analyse wie folgt: Etwa 2 g der Substanz wurden in fein gepulvertem Zustande mit kaltem Wasser so lange extrahiert, bis Lackmus nur noch sehr schwach alkalische Reaktion anzeigte. Die wäßrige Lösung wurde wie üblich mit Salzsäure eingedampft und die abgeschiedene Kieselsäure durch Flußsäure auf Reinheit geprüft. Ein aliquoter Teil des Filtrates vom  $\text{SiO}_2$  wurde eingedampft und das Natrium als Sulfat gewogen. Der in Wasser unlösliche Teil wurde mit siedender 10%iger Salzsäure übergossen und etliche Minuten gekocht. Wurde die Flüssigkeit hierbei in starker Bewegung gehalten, so konnte die Bildung von Kieselsäuregallerten vermieden werden. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde abgesaugt und das Filtrat eingedampft. Zirkonoxyd läßt sich von der Kieselsäure durch Salzsäure schlecht trennen, entweder bleibt die Kieselsäure zum Teil löslich, oder bei stärkerem Trocknen bilden sich hochbasische Zirkonchloride, die in Wasser wenig löslich sind und beim Verglühen eventuell einen Teil des Zirkonoxydes als Tetrachlorid flüchtig gehen lassen. Deshalb wurde nach Abdampfen der gesamten Salzsäure der trockne Rückstand mit Schwefelsäure übergossen und bis zum kräftigen Rauchen erhitzt. Jetzt ist alles  $\text{SiO}_2$  unlöslich und alles  $\text{ZrO}_2$  als Sulfat wasserlöslich. Die Kieselsäure wurde abfiltriert und mit Flußsäure geprüft. Im Filtrat von der Kieselsäure wurde mit Ammoniak oder Kupferron das Zirkonoxyd gefällt und im Filtrat davon das Alkali nach bekanntem Verfahren als Sulfat bestimmt. Ein in Salzsäure unlöslicher Rest wurde verglüht und mit Schwefelsäure abgeraucht. In dem nunmehr wasserlöslichen Anteil wurden wie oben Zirkonoxyd und Alkali bestimmt. Der verbliebene unlösliche Rest konnte nur aus  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{ZrSiO}_4$  bestehen und wurde durch Flußsäure geschieden. Nach dieser Methode lassen sich die Schmelzen bis zu etwa 50 Mol-%  $\text{SiO}_2$  untersuchen, doch muß beachtet werden, daß sie nur auf kristallisierte Gemenge anwendbar ist, Gläser verhalten sich zum Teil sehr viel anders. Auch die früher schon mitgeteilten Analysen sind nach der hier ausführlich beschriebenen Methode ausgeführt worden.



Reines Natriumzirkonsilikat ist gegen kaltes Wasser so beständig, daß eine alkalische Reaktion nicht nachweisbar ist. Wenn es dagegen geschmolzen worden war, so ist die Schmelze hygroskopisch und reagiert dann stark alkalisch. Offenbar erleidet das Natriumzirkonsilikat beim Schmelzen eine Zersetzung. Um diese genauer zu ergründen, wurde Natriumzirkonsilikat geschmolzen und möglichst schnell abgekühlt. Aus einer größeren Menge dieser Schmelze ließ sich mit kaltem Wasser Natron und Kieselsäure im Molverhältnis 8,02:7,68 herauslösen, nach dem Entfernen des Natriumzirkonsilikats mit verdünnter Salzsäure blieben noch 9,2 Mol  $\text{ZrO}_2$  unlöslich zurück, die nur in konzentrierter Schwefelsäure löslich waren. Hieraus ist zu ersehen, daß das  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  inkongruent schmilzt und dabei  $\text{ZrO}_2$  ausscheidet, das beim Abkühlen infolge Überkrustung erhalten bleibt. Die Zusammensetzung der Schmelze, mit der schmelzendes  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  im Gleichgewicht sich befindet, muß also auf der Verlängerung der Konjugationslinie  $\text{ZrO}_2-\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  über diesen Körper hinaus liegen. Die ungefähre Zusammensetzung des Übergangspunktes hätte bereits bei quantitativer Durchführung aus dem obigen Versuch angenähert abgeleitet werden können. Diese Schmelze bildet einen hervorragenden Punkt (Temperaturmaximum) der Grenzkurve  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5-\text{ZrO}_2$ . Der inkongruente Schmelzpunkt des Natriumzirkonsilikates wurde zu  $1477^\circ$  festgestellt.

In einem Ofen nach BOEKE<sup>1)</sup> wurde ein Platintiegel von etwa 8 mm Durchmesser und 20 mm Höhe aufgehängt und mit etwa 2,5 g der Substanz beschickt. Die Lötstelle des Thermoelements befand sich in der pulverigen Substanz an einer Stelle, die nach dem Schmelzen etwa den Mittelpunkt der Masse darstellen konnte. Außerhalb des Tiegels befand sich ein zweites Thermolement zur Kontrolle der Ofentemperatur. Im übrigen wurde die Aufnahme der Temperatur-Zeitkurven (Erhitzungskurven) in gleicher Weise wie früher getätigt. Wie aus den vorigen Versuchen zu ersehen ist, hätten Abkühlungskurven keinen Zweck gehabt, da doch immer Überkrustungen aufgetreten und auf diese Weise leicht fehlerhafte Resultate erhalten worden wären.

Die Zahlen sind in Tabelle 4 (Schnitt  $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{ZrO}_2$ ) gegeben. Da das  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  beim Schmelzen festes  $\text{ZrO}_2$  ausscheidet und  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  bildet, muß der thermische Effekt des Schmelzens auch bei Gegenwart von nicht zu viel  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  nachweisbar sein, und man kann aus der Abnahme der Haltezeiten bei gleicher Einwage die Zusammensetzung der Schmelze ableiten, die dem Temperaturmaximum auf der Grenzkurve  $\text{ZrO}_2-\text{Na}_2\text{SiO}_5$  entspricht. Diese Schmelze liegt, wie aus Fig. 5 zu ersehen ist, bei 31 Mol-%  $\text{ZrO}_2$  und je 34,5 Mol-%  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{SiO}_2$ . Im Dreiecksdiagramm (Fig. 7) liegen die darstellenden Punkte des

<sup>1)</sup> BOEKE, N. Jahrb. f. Min. 1912, I, 97.

Tabelle 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Punkt	Vers.-Nr.	Zusammensetzung Mol-%			Thermische Effekte Erhitzungsk.   Abkühlungsk.				Be- merkungen
		Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	prim.	eut.	prim.	eut.	
					° C	° C	° C	° C	
12	2—4	50,0	50,0	—	1090	—	1087	—	vgl. Tab. 1
	15—17	—	—	—	—	—	—	—	
21	29 a—31	49,6	49,6	0,7	1085	1076	1084	1076	} vgl. Tab. 3
22	21—24	49,1	49,1	1,7	—	1079	—	1076	
23	25—29	48,5	48,5	3,0	1100	1076	—	—	
25	32—35	47,0	47,0	6,0	—	1077	—	—	
24	36—40	47,5	47,5	5,0	—	1077	—	—	
26	49—51	45,0	45,0	10,0	—	1077	—	—	
27	132—133	35,5	35,5	29,0	—	1077	—	—	
N		34,5	34,5	31,0	—	—	—	—	
28	125—123	34,2	34,2	31,6	1492	U 1477	—	—	
29	124/65	33,3	33,3	33,3	—	U 1477	—	—	
	127/131	15,0	15,0	70,0	—	U 1472	—	—	

Na<sub>2</sub>ZrSiO<sub>5</sub> und der Schmelze, die es unter Ausscheidung von festem ZrO<sub>2</sub> bei 1477° bildet, auf der Konjugationslinie Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, die als binäres System aufgefaßt werden kann, weil die darstellenden Punkte der Verbindungen Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>ZrSiO<sub>5</sub> und ZrO<sub>2</sub> auf ihr liegen und sie ganz und ausschließlich in deren Existenzgebiete verläuft. So endigt die Kristallisation sämtlicher Mischungen von ZrO<sub>2</sub> bis Na<sub>2</sub>ZrSiO<sub>5</sub> in dem ausgezeichneten Punkt der Feldergrenze Na<sub>2</sub>ZrSiO<sub>5</sub>-ZrO<sub>2</sub>, der hier den Charakter eines Übergangspunktes eines binären Systems hat. Die Kristallisation sämtlicher Schmelzen zwischen Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>ZrSiO<sub>5</sub> endigt in dem ausgezeichneten Punkt der Feldergrenze Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>ZrSiO<sub>5</sub>, der hier den Charakter eines binären Eutektikums hat. Die an Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> reichen Mischungen sind bereits bei der Bestimmung der Löslichkeit des ZrO<sub>2</sub> in Silikatschmelzen besprochen worden. Die oben aufgestellte Behauptung, daß der Schnitt Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> ein selbständiges binäres System darstellt, in dem eine einzige inkongruent schmelzende Verbindung auftritt, wird u. a. dadurch bewiesen, daß die thermischen Effekte des Eutektikums Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>ZrSiO<sub>5</sub> und des inkongruenten Schmelzens von Na<sub>2</sub>ZrSiO<sub>5</sub> noch sehr weit von diesen Punkten entfernt nachgewiesen werden konnten. Wie aus Fig. 5 zu ersehen ist, gelang es, den Haltepunkt des schmelzenden Na<sub>2</sub>ZrSiO<sub>5</sub> noch bei 70 Mol-% ZrO<sub>2</sub> zu erkennen, wenn auch um einige Grade zu niedrig, weil der Kontakt des Thermoelements mit der kaum sinternden Masse ein sehr schlechter war. Analog gelang



der Nachweis des eutektischen Schmelzens noch bei 29 Mol-%  $\text{ZrO}_2$ . Es wurde versucht, die Punkte der primären Kristallisation der Schmelzen mit 5, 6 und 10 Mol-%  $\text{ZrO}_2$  festzustellen, jedoch ohne Erfolg. Die gefundenen Werte sind sehr schwankend und unsicher. Dies ist nicht verwunderlich, denn es ist zu beachten, daß die sich

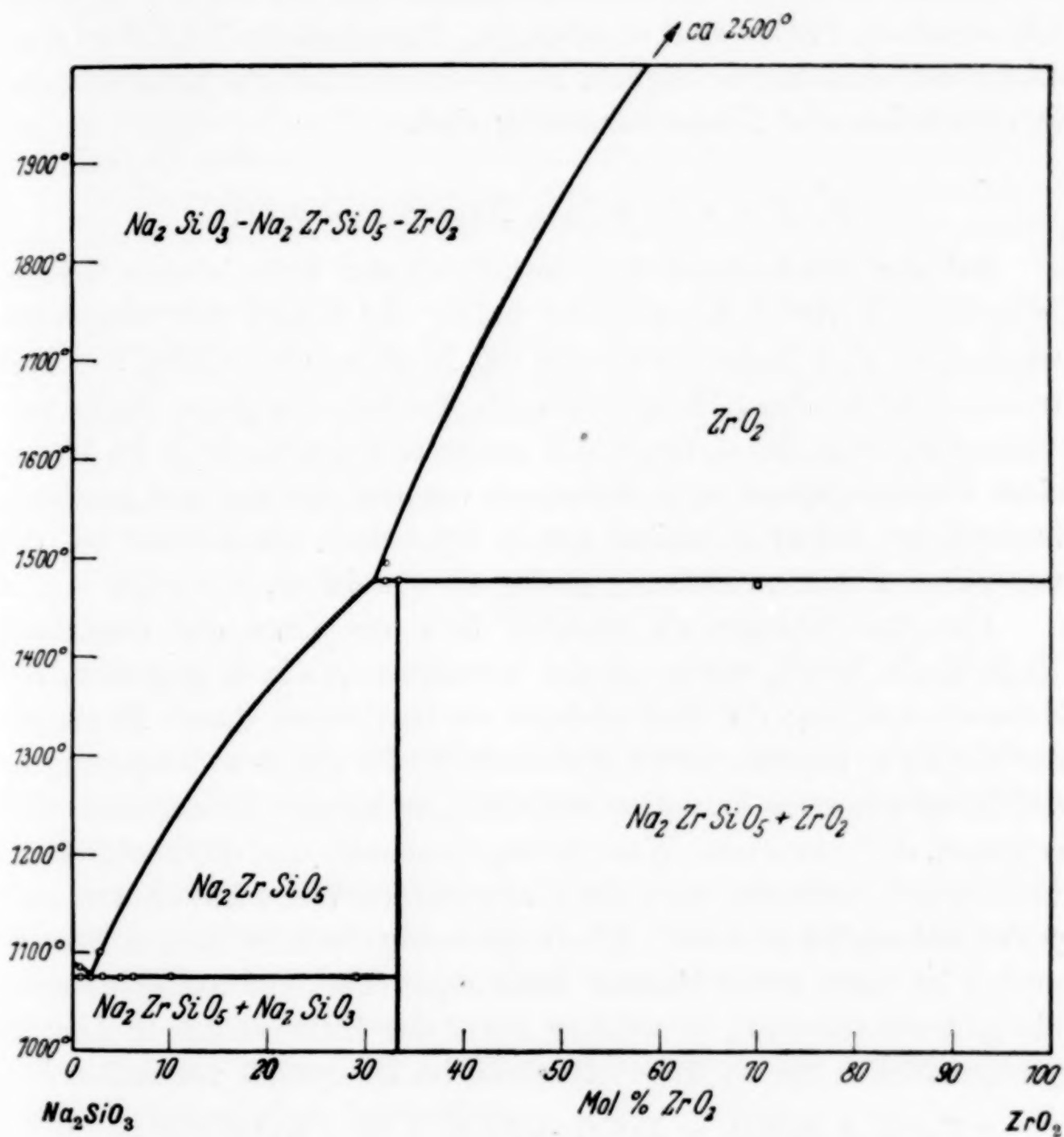


Fig. 5

primär ausscheidende Menge an  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  wegen der Steilheit der Schmelzpunktskurve nur sehr gering ist.

Wegen der großen Differenz in der Lichtbrechung von Schmelze und kristallisiertem  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  läßt sich dessen Anwesenheit auch im Ofen selbst leicht erkennen. Man kann so feststellen, ob nach längerem Verweilen einer Schmelze bei bestimmter Temperatur das zugesetzte  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  in Lösung gegangen ist oder nicht. So durchgeführte,

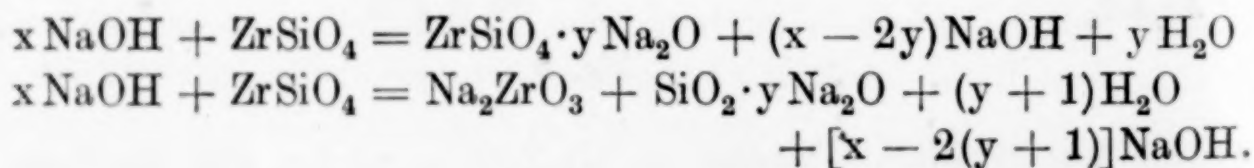
qualitative Versuche ergaben eindeutig, daß die Schmelzpunktskurve in diesem angenommenen binären System einen sehr steilen Verlauf hat. Alle in der folgenden Tabelle aufgeführten Mischungen wurden nach der beim  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  erwähnten Methode durch direktes Zusammenwägen von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  und  $\text{ZrO}_2$  hergestellt.

Dieser wichtige Teil des Diagramms ist in Fig. 5 wiedergegeben. Die einzelnen Punkte sind eingetragen. Irgendwelche Zweifel an dem Diagramm sind kaum möglich, da die Bestimmungen untereinander in ausgezeichnete Übereinstimmung sind.

## 2. Die Grenzlinie $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ - $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$

Bei der Besprechung der Löslichkeit des  $\text{ZrO}_2$  in den Silikatschmelzen ist der Vollständigkeit halber der Punkt mit aufgeführt worden, an dem Natriumzirkoniat mit Natriumzirkonsilikat und Natriumpyrosilikat im Gleichgewicht ist. Es war eine ganze Reihe von Versuchen nötig, um diesen Punkt genau festzulegen, da es im Wesen eines Übergangspunktes in Systemen von der Art des hier beschriebenen liegt, daß er thermisch nur in Schmelzen nachweisbar ist, die von seiner Zusammensetzung genügend abweichen.

Um Andeutungen zu erhalten über die Lage der Grenzlinie  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ - $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  wurde zu der bewährten Methode gegriffen, die Zusammensetzung der Bodenkörper zu bestimmen durch Eintragen der Oxyde in geschmolzenes Ätznatron.<sup>1)</sup> Es wurde so vorgegangen, daß in entwässertes Ätznatron verschiedene Mengen Zirkonsilikat eingetragen, die entwickelte Wassermenge bestimmt und dann schließlich die erkaltete Schmelze nach der beschriebenen Weise fraktioniert aufgelöst und analysiert wurde. Die Bestimmung der entwickelten Wassermenge ist nach verschiedenen Richtungen hin sehr aufschlußreich. Sie gibt zunächst an, in welcher Form das Zirkonsilikat in Lösung geht, natürlich nur so lange Ätznatron im Überschuß vorhanden ist:



Weiter zeigt sie uns an, ob gegebenenfalls alles  $\text{NaOH}$  in Reaktion getreten ist. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der fraktionierten Auflösung und Analyse läßt sie Rückschlüsse zu, welches Natriumsilikat als dritter Bodenkörper am Vierphasenpunkt beteiligt ist.

<sup>1)</sup> Vgl. Ber. 63 (1930), 1644.



Mit großem Überschuß an Ätznatron reagiert das Zirkonsilikat, wie die Einzelkomponenten  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  zusammen reagiert haben würden:

1,833 g  $\text{ZrSiO}_4$  (10 Millimol) mit 6,4 g  $\text{NaOH}$  (160 Millimol) 3 Stunden auf  $850^\circ$  erhitzt ergab 0,5250 g Wasser (29,2 Millimol). Alles  $\text{SiO}_2$  war löslich in Wasser, alles  $\text{ZrO}_2$  in 10%iger Salzsäure.

Steigert man die Zirkonsilikatmenge, so tritt beim Verhältnis  $\text{ZrSiO}_4$ :  $\text{NaOH}$  wie 1:6 bereits eine geringe Menge Kieselsäure bei dem in Wasser unlöslichen Teil auf:

1,704 g  $\text{ZrSiO}_4$  (9,3 Millimol) mit 2,241 g  $\text{NaOH}$  (56 Millimol) behandelt wie oben ergaben 0,477 g  $\text{H}_2\text{O}$  (26,5 Millimol), also auf 1 Mol  $\text{ZrSiO}_4$  2,85 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ . Es blieben 0,4 Millimol  $\text{SiO}_2$  und 0,2 Millimol  $\text{Na}_2\text{O}$  beim wasserunlöslichen Anteil.

Die kleine Menge Natriumzirkonsilikat, die bei dieser Reaktion entstanden war, könnte darauf hindeuten, daß das Existenzgebiet dieses Körpers sich sehr weit in den alkalischen Teil des Diagramms erstreckt. Viel näher jedoch liegt die Annahme, daß es sich hier um den Rest eines nicht vollständig eingestellten Gleichgewichtes handelt. Um festzustellen, ob sich die Gleichgewichte in dem stark alkalischen Teil des Systems vielleicht auf dem Umweg über das Natriumzirkonsilikat einstellen, wurde folgender Versuch gemacht:

3,6 g  $\text{NaOH}$  (90 Millimol) wurden 8 Stunden bei  $400^\circ$  mit 1,833 g  $\text{ZrSiO}_4$  (10 Millimol) erhitzt. Nach dieser Zeit enthielt die Schmelze

	löslich in	Wasser	in verd. HCl	in $\text{H}_2\text{SO}_4$
Millimol $\text{Na}_2\text{O}$	. . . . .	nicht bestimmt	1,7	—
„ $\text{SiO}_2$	. . . . .	5,6	2,6	0,2
„ $\text{ZrO}_2$	. . . . .	—	7,2	1,2
und 1,5 Millimol $\text{ZrSiO}_4$				

Es ist hierdurch wahrscheinlich gemacht, daß die Spaltung der Bindung zwischen  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  stufenweise über das Natriumzirkonsilikat erfolgt.

Bei höherer Temperatur wird natürlich das zunächst gebildete  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  sofort weiter in  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  und  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  übergeführt.

Wichtig ist es die bei der Reaktion von 4 Mol  $\text{NaOH}$  mit 1 Mol  $\text{ZrSiO}_4$  entwickelte Wassermenge zu kennen, denn sie ist aufschlußreich für den Verlauf der Reaktion, wie dies aus der Auswertung des folgenden Versuches hervorgeht.

1,982 g  $\text{NaOH}$  (49,5 Millimol) mit 1,951 g  $\text{ZrSiO}_4$  (10,65 Millimol) 4 Stunden auf  $850^\circ$  erhitzt ergab eine Wassermenge von 0,4366 g (24,25 Millimol), d. h. 97,5% der theoretischen Wassermenge. Von der erkalteten Schmelze gingen in Lösung

	in Wasser	in verd. HCl	in $\text{H}_2\text{SO}_4$
Millimol $\text{Na}_2\text{O}$	22,9	1,79	0,02
„ $\text{SiO}_2$	8,76	1,83	0,06
„ $\text{ZrO}_2$	—	10,4	0,05
		1,81	
		1,89	
		10,45	

(Man kann wohl die kleine in Schwefelsäure lösliche Fraktion als einen Rest der zweiten betrachten und bei der Berechnung dieser zuzählen.) Mit anderen Worten: 48,5 Millimol NaOH sind in  $\text{Na}_2\text{O}$  übergegangen, davon entfallen auf die Bildung von  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$   $10,45 - 1,85 = 8,6$ ; auf die Bildung von  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  1,85 Millimol (Mittelwert zwischen 1,89 und 1,81). Es bleiben also für die Bindung an das wasserlösliche  $\text{SiO}_2$  13,8 Millimol  $\text{Na}_2\text{O}$ . Das Verhältnis von  $\text{Na}_2\text{O}$  zu  $\text{SiO}_2$  in diesem Silikat ist also wie 1,57:1,0.

Da nach vollständiger Erstarrung nur drei feste Phasen vorliegen können, kommt einer dritten Phase, dem Natriumsilikat, nur die Formel des Pyrosilikats mit einem Verhältnis von  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1,5:1$  zu. Die Feldergrenze  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3\text{-Na}_2\text{ZrSiO}_5$  trifft also die Feldergrenze

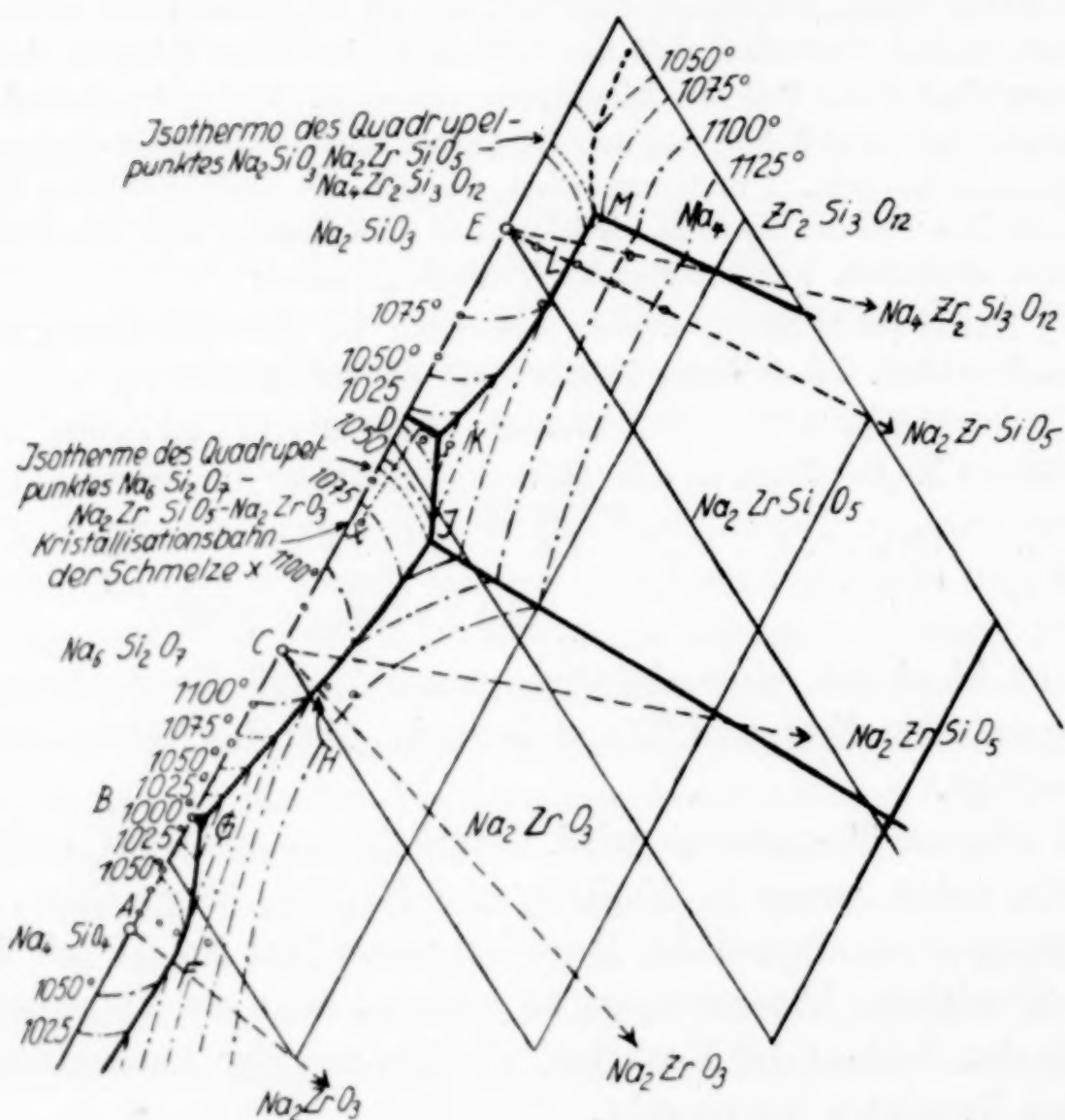


Fig. 6

des Natriumpyrosilikats. Als sicher ist anzunehmen, daß der Punkt 19 (binäres Eutektikum  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7 + 1\% \text{ZrO}_2$ ) ein ternäres Eutektikum zwischen  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  und  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  darstellt.

Um dies zu beweisen, wurde folgender Versuch gemacht: Es wurde eine Schmelze genau der Zusammensetzung 43 Mol-%  $\text{SiO}_2$ , 56,7 Mol-%  $\text{Na}_2\text{O}$  und 0,3 Mol-%  $\text{ZrO}_2$  hergestellt. Diese Schmelze läßt, wie aus Fig. 6 (Schmelze x) zu ersehen ist, zunächst  $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  auskristallisieren, danach  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  zusammen



mit  $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  und im ternären Eutektikum kommt endlich als dritte feste Phase eine Zirkonverbindung hinzu. Eine derartige Schmelze wurde sehr langsam abgekühlt und noch sehr lange Zeit unterhalb der eutektischen Temperatur,  $1007^\circ$ , getempert. Im wasserunlöslichen Anteil waren unter dem Mikroskop deutlich die Nadeln des eutektisch ausgeschiedenen  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  erkenntlich, die Analyse ergab 35 Mol-%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 35 Mol-%  $\text{SiO}_2$  und 30 Mol-%  $\text{ZrO}_2$ . Der kleine Überschuß an  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{SiO}_2$  ist so zu erklären, daß das sehr fein kristallisierte  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  sich nur sehr schwer von den letzten Anteilen Natriumsilikat befreien ließ, zudem war die gesamte Menge des  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  nur 0,3 g.

Am ternären Eutektikum ist also neben  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  noch  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  beteiligt.

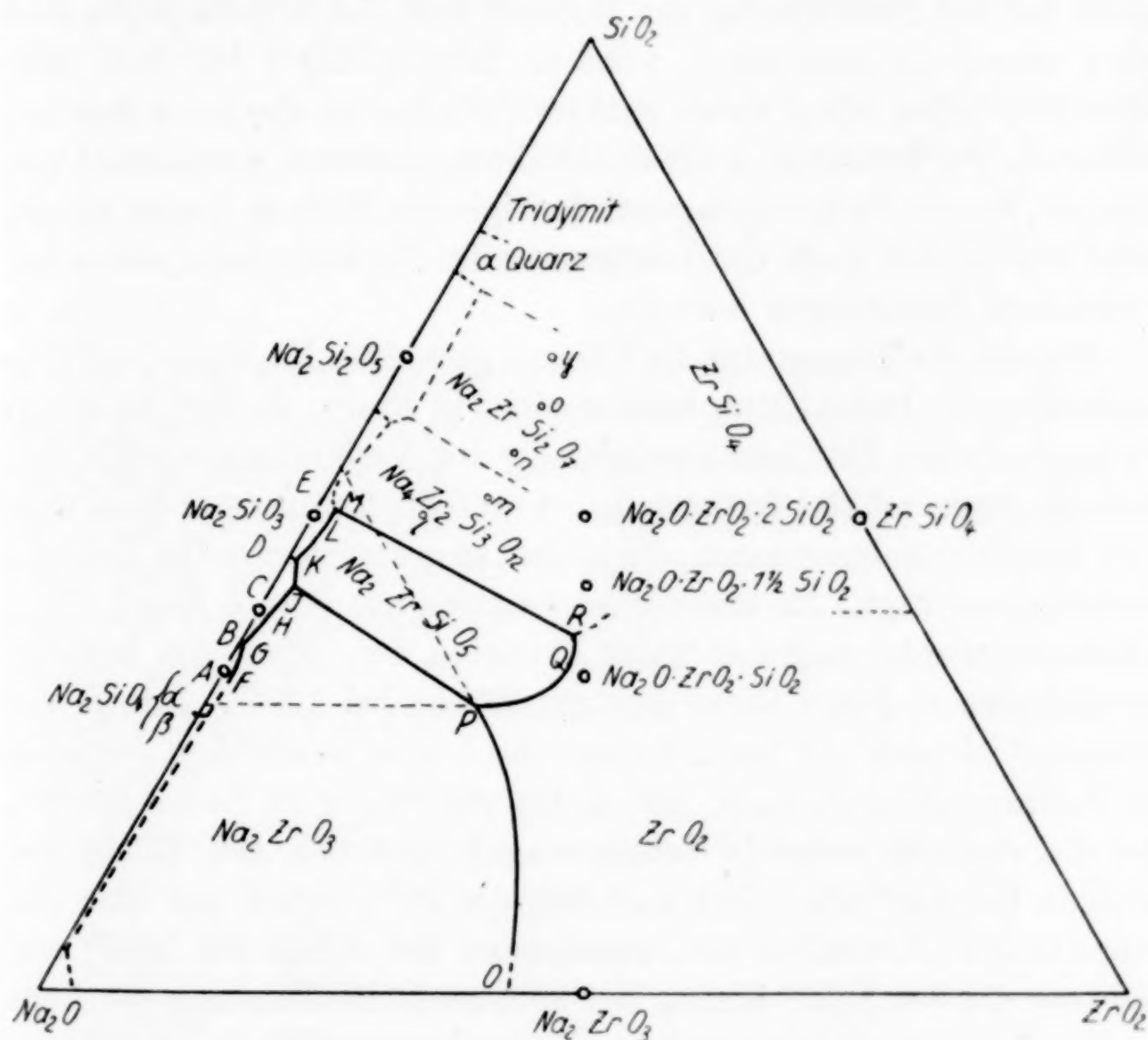


Fig. 7

Einer Schmelze von reinem Pyrosilikat wurden etwa 2 Mol-% Zirkonoxyd zugesetzt, und nach längerem Erhitzen und Tempern bei  $1000^\circ$  wurde das erhaltene Gemisch der fraktionierten Auflösung und Analyse unterworfen. In Wasser unlöslich waren 91,7 Mol-%  $\text{ZrO}_2$ , 4,8 Mol-%  $\text{SiO}_2$  und 3,5 Mol-%  $\text{Na}_2\text{O}$ . Das Temperaturmaximum der Grenzkurve des  $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  trägt also den Charakter eines binären Eutek-

tikums zwischen Natriumpyrosilikat und -zirkoniat.<sup>1)</sup> Die gefundene kleine Menge Natriumzirkonsilikat mußte sich ja bilden, weil  $\text{ZrO}_2$  und nicht  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  zugesetzt war, die entstehende Schmelze also etwas abseits der Konjugationslinie  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3\text{-Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  lag. Aus den genannten beiden Tatsachen ergibt sich ohne weiteres, daß die Löslichkeit des  $\text{ZrO}_2$  im Eutektikum  $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Na}_4\text{SiO}_4$  nur eine sehr kleine sein kann, denn die Isothermen, die zwischen  $1050^\circ$  und dem Eutektikum etwa  $998^\circ$  liegen, müssen Platz zu einem harmonischen Verlauf haben, was bei Abwesenheit von Mischkristallen nur durch eine sehr geringe Löslichkeit des  $\text{ZrO}_2$  in Eutektikum möglich ist. Die Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Eutektikums  $\text{Na}_4\text{SiO}_4\text{-Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  sind schon eingehend besprochen worden. Hinzuzufügen ist dem noch folgendes: Selbst wenn durch exaktes Arbeiten in absolut sodafreien Schmelzen die Temperatur des Eutektikums merklich abweichend von unserem, bereits für den Sodagehalt korrigierten Wert, gefunden würde, kann dies an der Lage der Feldgrenzen im Dreiecksdiagramm keine erheblichen Änderungen bedingen.

Um nun die Temperatur des Übergangspunktes  $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Na}_2\text{ZrO}_3\text{-Na}_2\text{ZrSiO}_5$  (ein Eutektikum kommt nicht in Frage, da dies innerhalb des durch die drei Konjugationslinien der drei Verbindungen gebildeten Dreiecks liegen müßte) festzustellen, wurde die Temperatur-Zeitkurve einer Schmelze aufgenommen, die in dem so gekennzeichneten Konzentrationsgebiet liegt. Als ein solches Gemisch mit etwa 5 Mol-%  $\text{ZrO}_2$  untersucht wurde, zeigte es wider Erwarten den Effekt des ternären Eutektikums und nur einen geringen Effekt bei  $1055^\circ$ . Infolge der geringen Viskosität der Schmelze und des hohen spezifischen Gewichts des Natriumzirkoniats hatte sich dieses vollständig zu Boden gesetzt, und die darüber stehende Schmelze gab natürlich den Effekt des ternären Eutektikums. Erst nachdem der  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt auf über das Doppelte erhöht worden war, verschwand der Effekt bei  $1007^\circ$  und blieb nur der bei  $1055^\circ$  übrig. Zur genaueren Bestimmung der Lage des Punktes wurden keine weiteren Versuche gemacht, da sie sich aus dem Verlauf der Schmelzpunktsisothermen zwanglos ergibt. Man kann die Isotherme von  $1055^\circ$  konstruieren analog verlaufend zu der bekannten von  $1100^\circ$ . Auf dieser Linie muß der Punkt zwischen 1,5 und 2,5 Mol-%  $\text{ZrO}_2$  liegen, da sich aus jeder anderen Annahme Unmöglichkeiten für den Verlauf der Isothermen ergeben würden.

Wenn man z. B. annähme, der Punkt läge bei 1 Mol-%  $\text{ZrO}_2$  (in Fig. 6), d. h. die Verbindungslinie zwischen Eutektikum  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Na}_2\text{ZrSiO}_5$

<sup>1)</sup> Vgl. auch S. 32.



und Übergangspunkt  $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7-\text{Na}_2\text{ZrO}_3-\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  würde parallel zur Diagrammseite laufen, so würden die Isothermen  $1050^\circ$  und  $1025^\circ$  von der Feldergrenze  $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  zur Feldergrenze  $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7-\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  direkt übereinander liegen. Würde man dagegen die Löslichkeit des  $\text{ZrO}_2$  in den Übergangspunkt zu 2,5% annehmen, so würde die Feldergrenze  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3-\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  etwas zum Pyrosilikat hin verschoben, die Isotherme von  $1125^\circ$  würde im ersten Teil im  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ -Feld unverhältnismäßig stark gekrümmt verlaufen, später dagegen fast gerade. Wählt man dagegen die Löslichkeit zu 2,0 Mol-%  $\text{ZrO}_2$ , so haben, wie aus Fig. 6 zu ersehen, die Isothermen einen genügend harmonischen Verlauf. Die in diesem Verfahren zur Lagebestimmung eines Punktes liegende Willkür ist tatsächlich nicht so groß, wie dies auf den ersten Blick scheinen mag. Eine Schwankung von  $\pm 0,5$  Mol-% ist durchaus als gering anzusprechen, wenn sie auch größer ist als die Ungenauigkeit der übrigen Lagebestimmungen in der Nähe der Natriumsilikate.

Aus mannigfachen Analysen und Erfahrungen war aufgefallen, daß die Zusammensetzung des Natriumsilikat-Bodenkörpers in diesem Vierphasenpunkt stets einen zu großen Gehalt an  $\text{SiO}_2$  hatte. Aus diesem Grunde wurde geprüft, ob nicht  $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  mit  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  Mischkristalle bilde.

Es wurde hierzu eine Schmelze, die im Vierphasenpunkt endigt, mit besonderer Sorgfalt hergestellt, so daß Einstellung des Gleichgewichts gewährleistet war. Die Schmelze wurde 48 Stunden lang bei  $10^\circ$  unter der Temperatur des Übergangspunktes, also  $40^\circ$  über der Temperatur des Eutektikums, gehalten. Die sehr schwierigen Analysen, bei denen Aufnahme von  $\text{SiO}_2$  aus dem Glase oder von  $\text{CO}_2$  vermieden werden mußte, und die nach der Methode der fraktionierten Auflösung sorgfältigst durchgeführt worden sind, ergaben das folgende Molverhältnis:

	In der wäßrigen Lösung	In der HCl-Lösung
$\text{Na}_2\text{O}$	140,5 Mol 142,4 „	10,4 n. b.
$\text{ZrO}_2$	— —	27,2 27,4
$\text{SiO}_2$	86,7 „ 87,2 „	11,8 n. b.
$\text{CO}_2$	1,9 „	n. b.

Wertet man die Analysen mit den extremen Werten zweimal aus, so erhält man die beiden Verhältnisse für  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  in Natriumsilikat wie 1:1,40 bzw. 1,43.

Tabelle 5  
Bestimmung des Übergangspunktes  $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7\text{--Na}_2\text{ZrO}_3\text{--Na}_2\text{ZrSiO}_5$

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Punkt	Vers.- Nr.	Zusammensetzung Mol-%			Thermische Effekte			
					Erhitzungskurve		Abkühlungskurve	
		ZrO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	prim. ° C	eut. ° C	prim. ° C	eut. ° C
31	189/91	5,0	56,2	38,7	1055	1007	(1038)	—
32	192/5	12,5	54,0	33,5	—	U 1056	1050	—

### 3. Die Feldergrenze $\text{ZrO}_2\text{--Na}_2\text{ZrO}_3$ und $\text{ZrO}_2\text{--Na}_2\text{ZrSiO}_5$

Fügt man zu reinem Natriumzirkonsilikat wenig Natriumzirkoniat hinzu, so wird die Temperatur des Überganges  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5 = \text{ZrO}_2 + \text{Schmelze}$  schon sehr stark erniedrigt, und zwar tritt an Stelle des Übergangspunktes im pseudobinären System  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{--ZrO}_2$  ein Übergangsintervall, das bei einem Punkt beginnt, an dem  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  miteinander im Gleichgewicht sind. Der thermische Effekt dieses invarianten Punktes wird mit zunehmendem Gehalt der Schmelzen an  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  stärker und von etwa 20—25 Mol-%  $\text{SiO}_2$  wieder schwächer. Gibt man zu diesen Mischungen noch Natriumsilikat, so kann der Effekt wieder nachgewiesen werden, d. h. die Löslichkeit des Natriumzirkoniats bzw. Natriumzirkonsilikats ist selbst bei hoher Temperatur — die Temperatur des Vierphasenpunktes ist 1380° — so gering, daß noch ein ungelöster Rest den Übergang in festes  $\text{ZrO}_2$  und Schmelze durch einen thermischen Effekt anzeigt. Überschreitet man eine Grenze in der Zugabe von Natriumsilikat, so verschwindet der thermische Effekt, da in solchen Schmelzen unterhalb 1380° alles in Lösung gegangen ist.

Die einzelnen Mischungen wurden durch Zusammenwägen von reinstem Natriumzirkoniat, Natriumzirkonsilikat und Natriummetasilikat hergestellt. Aus der Lage dieser Punkte, die den Effekt aufwiesen oder nicht, ergibt sich die Feldergrenze des  $\text{ZrO}_2$  und die Zusammensetzung des Vierphasenpunktes zu 25,0 Mol-%  $\text{ZrO}_2$ , 30 Mol-%  $\text{SiO}_2$  und 45 Mol-%  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Zu Punkt 39 ist zu bemerken, daß auf den ersten aufgenommenen Temperatur-Zeitkurven der Effekt nicht, auf der letzten jedoch schwach nachweisbar war. Wahrscheinlich ist infolge einer Alkaliverflüchtigung die Zusammensetzung etwas nach der  $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$ -Seite hin verschoben worden, so daß man annehmen muß, daß die ursprüngliche Zusammensetzung bereits der Grenzkurve  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3\text{--ZrO}_2$  sehr nahe lag.



Verlängert man die Kurve über diesen Punkt 39 hinaus nach dem Punkt zu, der im Diagramm das reine  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  darstellt, so ergibt sich, daß diese Verlängerung die  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$ -Seite des Diagramm nicht weit vom  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ -Punkt, aber doch merklich gegen  $\text{Na}_2\text{O}$  verschoben, trifft. Das Natriumzirkoniat muß also bei etwa  $1500^\circ$  inkongruent schmelzen, was mit den Beobachtungen über sein Verhalten beim Erhitzen durchaus im Einklang steht.

Von diesem Vierphasenpunkt mit den Bodenkörpern  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ - $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ - $\text{ZrO}_2$  geht eine Grenzkurve mit den zwei Bodenkörpern  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ - $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  bis zum Vierphasenpunkt  $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ - $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ , dessen Bestimmung schon früher abgehandelt worden ist. Diese Grenzkurve dürfte nicht stark von einer Geraden abweichen und ist daher im Diagramm gerade gezeichnet worden.

Es wäre nur noch die dritte Grenzkurve zu verfolgen, die von dem Vierphasenpunkt  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ - $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ - $\text{ZrO}_2$  ausgeht und der die Bodenkörper  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ - $\text{ZrO}_2$  zukommen, insbesondere der Teil der Grenzkurve, der in dem Diagramm oberhalb der Konjugationslinie  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  liegt. Zur Bestimmung dieses Teiles wurden dem festen  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  geringe Mengen  $\text{SiO}_2$  beigemischt und dann wie üblich Temperatur-Zeitkurven aufgenommen. Schon bei einer Zusammensetzung von 31,7 Mol-%  $\text{ZrO}_2$ , 36,6 Mol-%  $\text{SiO}_2$  und 31,7 Mol-%  $\text{Na}_2\text{O}$  war ein gut ausgeprägter Haltepunkt bei  $1446^\circ$  zu beobachten, dessen Haltezeit so groß war, daß man annehmen muß, daß in diesem Punkt im wesentlichen das  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ , wohl in einem neuen Vierphasenpunkt, auskristallisierte. Dieser Vierphasenpunkt hat als dritten Bodenkörper  $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ . Die starke Krümmung der Grenzkurve, die die beiden Vierphasenpunkte  $P$  und  $R$  verbindet, ist bedingt durch das kleine Umwandlungsintervall des  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ . Es sei noch darauf hingewiesen, daß diese Grenzkurve, wie auch wahrscheinlich die Grenzkurve  $P-O$ , den interessanten Fall zeigen, der von B. ROOZEBOOM und SCHREINEMAKERS als „Schmelzkurve und Umwandlungskurve“, von BOEKE-EITEL als „kongruente-inkongruente Grenzkurve“<sup>1)</sup> bezeichnet wurde.

In der Tabelle 6 sind alle Punkte und Bestimmungen zusammengestellt, die sich auf die in diesem Abschnitt besprochenen Grenzkurven beziehen.

<sup>1)</sup> Vgl. BOEKE-EITEL, S. 131—132.

Tabelle 6

Punkt	Vers.- Nr.	Zusammensetzung			Thermische Effekte (Erhitzungskurven)
		Mol-%			
		Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	
34	206/7	36,5	18,5	45,0	Übergangspunkt bei 1374° nachweisbar
35	203/4	40,0	20,0	40,0	„ „ 1376° „
36	197	37,5	25,0	37,5	„ „ 1376° „
37	196	35,0	30,0	35,0	„ „ 1376° „
38	215/6	45,0	20,0	35,0	„ „ 1378° „
39	212	47,5	20,0	32,5	„ nicht nachweisbar
	214	47,5	20,0	32,5	„ bei 1378° schwer nachweisbar
40	210/1	47,5	25,0	27,5	Übergangspunkt nicht nachweisbar
41	198/9	40,0	27,5	32,5	„ bei 1380° nachweisbar
42	200/2	42,5	27,5	30,0	„ „ 1381° „
43	201	43,3	28,3	28,3	„ „ 1378° undeutlich
44	208/9	46,5	28,5	25,0	„ nicht nachweisbar
45	217/8	42,3	30,3	27,5	„ bei 1377° nachweisbar
46	221/2	41,3	32,3	26,3	„ nicht nachweisbar
47	225	32,5	35,0	32,5	„ bei 1446° nachweisbar
48	229/31	31,7	36,6	31,7	„ „ 1446° „

4. Das Na<sub>4</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(2Na<sub>2</sub>O·2ZrO<sub>2</sub>·3SiO<sub>2</sub>)

Bei den Versuchen zur Darstellung des Na<sub>2</sub>ZrSiO<sub>5</sub> war fast stets ein gewisser Überschuß an SiO<sub>2</sub> im Bodenkörper gefunden worden, der anfänglich auf eine beim Aufarbeiten der Schmelzen auftretende Verunreinigung durch SiO<sub>2</sub> zurückgeführt wurde. Als es durch tageslanges Rekristallisieren von Na<sub>2</sub>ZrSiO<sub>5</sub> mit Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> gelang, größere Kristalle zu erzielen, wurde gefunden, daß ein Gemisch zweier Bodenkörper vorlag, dessen Bruttozusammensetzung sich der Formel 3Na<sub>2</sub>O·3ZrO<sub>2</sub>·4SiO<sub>2</sub> näherte. Die Bildung des kieselsäurereichen Bodenkörpers neben dem Na<sub>2</sub>ZrSiO<sub>5</sub> ist auf eine Verflüchtigung von Alkali beim Rekristallisieren zurückzuführen. Leider wurde versäumt, diesen Alkaliverlust quantitativ zu bestimmen. Eine solche Bestimmung hätte die Zusammensetzung des Vierphasenpunktes abzuleiten erlaubt. Da beide Kristallarten in großen Exemplaren vorhanden waren, mußte die Schmelze die Zusammensetzung des Vierphasenpunktes haben. Jede weitere Alkaliverflüchtigung wäre auf Kosten des Na<sub>2</sub>ZrSiO<sub>5</sub> geschehen.

Reines Na<sub>2</sub>ZrSiO<sub>5</sub> wurde erhalten, sobald durch Zusatz von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> der Verlust an Alkali beim Schmelzen kompensiert wurde.

Die Reindarstellung des neuen Bodenkörpers gelang auf folgendem Wege. Seine Kristalltracht macht es leicht, ihn von dem Na<sub>2</sub>ZrSiO<sub>5</sub> zu unterscheiden. Die Schmelzen seines Existenzgebietes besitzen jedoch eine geringere Kristallisierfähigkeit, so daß oft in den Schmelzkuchen neben den auskristallisierten Bodenkörpern nicht kristallisierte



geringe, glasig erstarrte Reste vorhanden waren, die dann bei der fraktionierten Auflösung für die Analyse oder zur Reindarstellung des  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$  in ihnen enthaltene Kieselsäure und Zirkonoxyd in amorphem Zustande (als Hydrat) bildeten. Diese Hydrate mengen sich den Kristallen bei und gehen mit Salzsäure ebenfalls in Lösung. Versuche, diese Beistoffe mit sehr verdünnter Flußsäure aufzulösen, hatten keinen Erfolg, die Kristalle wurden ebenfalls angegriffen, und zwar wurde ihnen hauptsächlich das  $\text{Na}_2\text{O}$  entzogen. Glühte man dagegen die erhaltenen Kristallfraktionen bei etwa  $400^\circ$ , so waren die amorphen Verunreinigungen nicht mehr, die Kristalle jedoch in 10%iger Salzsäure beim Kochen klar löslich. Die Analyse eines Präparates, das schon durch Schlämmen von der Hauptmenge der genannten Verunreinigungen befreit war und dann, wie beschrieben, analysiert wurde, ergab folgende Zusammensetzung des in Salzsäure löslichen Teiles. Die kleinen, in Salzsäure unlöslichen Mengen an  $\text{SiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$ , zusammen etwa 1%, wurden nicht berücksichtigt.

42,4 Mol-%  $\text{SiO}_2$ , 29,0 Mol-%  $\text{ZrO}_2$ , 28,6 Mol-%  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Ein Körper der Formel  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$  hat theoretisch

42,8 Mol-%  $\text{SiO}_2$ , 28,6 Mol-%  $\text{ZrO}_2$ , 28,6 Mol-%  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Die kristallographische Beschreibung der Verbindung folgt später. Zur Schmelzpunktsbestimmung wurde ein Präparat benutzt, das einen geringen Kieselsäureüberschuß hatte, der durch Zusatz von  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  ausgeglichen wurde, so daß die Zusammensetzung der theoretischen entsprach. Der Schmelzpunkt wurde im Ofen nach BOEKE bestimmt. Er liegt bei  $1540^\circ$  kongruent. Ein inkongruenter Schmelzpunkt kommt nicht recht in Frage: Zirkonoxyd als primäre Ausscheidung ist unmöglich in Anbetracht des relativ hohen Schmelzpunktes, Zirkonsilikat ließ sich in abgeschreckten, teilweise kristallisierten Präparaten chemisch nicht nachweisen und andere hochschmelzende Verbindungen dürften in diesem Teil des Diagramms kaum existieren.

Bei der Besprechung der Grenzkurve des  $\text{ZrO}_2$  wurde bereits der Punkt *R* genannt, der dem  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  näher liegt als dem  $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , was mit den verschiedenen hohen Schmelzpunkten der beiden Verbindungen gut im Einklang steht. Von diesem Punkt *R* aus geht die Grenzkurve zwischen  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  und  $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  nach der  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ -Seite hin und zwar trifft sie nicht weit von der Zusammensetzung des binären Eutektikums  $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  die Grenzkurve der Silikate. In der Tabelle 3 ist der Vierphasenpunkt *M*, den sie dort bildet, bereits der Vollständigkeit halber mit aufgeführt.

Bestimmt wurde er in gleicher Weise wie der Punkt *J* ( $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Na}_2\text{ZrO}_3\text{-Na}_2\text{ZrSiO}_5$ ). Seine Isotherme wurde gefunden, indem die Temperatur-Zeitkurve einer Schmelze, die 3 Mol-%  $\text{ZrO}_2$  enthaltend auf der Konjugationslinie  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  lag. Diese gab einen schwachen Effekt bei  $1075^\circ$  und einen stärkeren bei  $1070^\circ$ . Der Effekt des primären Aufschmelzens von  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  wurde wegen seiner Bedeutungslosigkeit für diese Bestimmung nicht gesucht. Aus Fig. 6 ist zu ersehen, daß eine Schmelze obiger Zusammensetzung zuerst  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ , dann bei  $1075^\circ$   $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  zusammen ausscheidet und im Übergangspunkt  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  aufzehrt unter Bildung von  $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ . Zur Sicherheit wurde noch eine solche Schmelze von etwa  $1080^\circ$  abgeschreckt und unter dem Mikroskop (nach dem Auflösen des  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) die primäre Ausscheidung von  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  festgestellt. Dann wurde dieselbe Schmelze mehrere Stunden bei etwa  $1060^\circ$  rekristallisiert und das  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  mit Wasser entfernt. Jetzt hatten die gut ausgebildeten Kristalle meist die Form des  $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ .

Aus dem Diagramm (Fig. 6) ergibt sich die Zusammensetzung des Vierphasenpunktes  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-Na}_2\text{ZrSiO}_5\text{-Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  zu 47,8 Mol-%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 1,7 Mol-%  $\text{ZrO}_2$  und 50,5 Mol-%  $\text{SiO}_2$ . Die Feldergrenze  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5\text{-Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  dürfte nicht stark von einer Geraden abweichen und ist deshalb im Diagramm gerade gezeichnet worden. Aus der Tatsache, daß die beiden Punkte *L* und *M* so nahe beieinander liegen, läßt sich auch erklären, warum sich dem  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  so oft das kieselsäurereichere Produkt beimischte. Sobald die Zusammensetzung der Schmelze nicht ganz exakt getroffen wurde, oder bei der späteren Verarbeitung sich nur wenig Alkali verflüchtigte, erreichte die Zusammensetzung die Grenze des  $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  und das kieselsäurereichere Salz mengte sich dem  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  bei.

In Tabelle 7 sind die betreffenden Versuchsergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 7

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Punkt	Vers.- Nr.	Zusammensetzung			Thermische Effekte			
		Mol-%			Erhitzungskurven		Abkühlungskurven	
		$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	$\text{ZrO}_2$	prim. ° C	eut. ° C	prim. ° C	eut. ° C
49	234/5	28,6	42,8	28,6	1541	—	—	—
50	237/8	47,7	3,0	49,3	1078	U 1070	1075	U 1070

#### 5. Das $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 2 \text{SiO}_2)$

Im kieselsäurereicheren Teil des ternären Systems wurde noch eine dritte ternäre Verbindung festgestellt. Sie hat die Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 2 \text{SiO}_2$ , kristallisiert gut und ist mikroskopisch leicht von den übrigen zu unterscheiden. Ihre Reindarstellung gelingt auf folgen-



dem Wege. Eine Schmelze der ungefähren Zusammensetzung 28 Mol-%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 15 Mol-%  $\text{ZrO}_2$  und 57 Mol-%  $\text{SiO}_2$  wird klar geschmolzen und bei über  $1000^\circ$  entglasen gelassen, um diese dritte Zirkonverbindung in guten Kristallen zu erhalten. Dann wird die Temperatur auf  $800^\circ$  heruntersetzt, um auch das  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  und den Rest des  $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$  kristallin zu bekommen. Aus einem solchen Gemenge läßt sich das  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  mit Wasser quantitativ herauslösen. Das so gewonnene Produkt wurde zunächst, aus den vorher angegebenen Gründen, auf  $400^\circ$  erhitzt, und dann erst in Salzsäure gelöst und analysiert. Gefunden wurde

$\text{Na}_2\text{O}$  25,8 Mol-%,  $\text{ZrO}_2$  25,5 Mol-%,  $\text{SiO}_2$  48,7 Mol-%.

Analog wie das  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  mit  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , gibt das  $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$  mit  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  ein scheinbar echtes binäres Eutektikum.

Die Abgrenzung gegen das  $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  ist durch einige Versuche einigermaßen festgelegt. Untersucht wurden fünf Punkte, die im Diagramm (Fig. 7) eingezeichnet sind ( $l, m, n, o, p$ ). Die ersten beiden liegen im Gebiet des  $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ . Die Grenzkurve verläuft also zwischen den Punkten  $m$  und  $n$ .

Die Abgrenzung gegen das  $\text{ZrSiO}_4$  ist nicht bestimmt worden. Gerade hier könnte man noch interessante Ergebnisse erwarten.

#### Kristallographische Bemerkungen

1.  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  wurde in Gestalt seiner bei tiefen Temperaturen beständigen  $\beta$ -Modifikation in gut kristallisiertem Zustande aus einer Schmelze des Orthosilikats mit dem doppelten Gewicht  $\text{NaOH}$  erhalten. Zur Isolierung wurde das  $\text{NaOH}$  mit absolutem Alkohol weggelöst. Orthosilikat wird von Alkohol nicht zersetzt. Als Verunreinigung blieben kleine Mengen Soda zurück, die von Orthosilikat leicht zu unterscheiden waren.

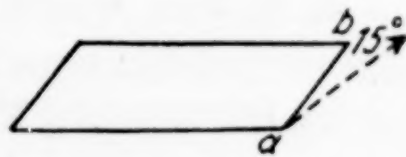


Fig. 8

Bemerkenswert ist die rasche Zersetzung des Orthosilikats unter dem Mikroskop durch die Luftfeuchtigkeit.

Das  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  kristallisiert in schiefwinkligen Tafeln mit schiefer Auslöschung, zweiachsig, negativ, der Winkel gegen die Kante  $a-b$  beträgt etwa  $15^\circ$ . Die Interferenzfarbe stellt meist ein sehr lichtschwaches Grau dar. Entsprechend sind die Unterschiede der Lichtbrechung senkrecht zur Tafelebene innerhalb der Beobachtungsgrenzen. Der mittlere Brechungsexponent des  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  für Natriumlicht ist bei

Zimmertemperatur  $n = 1,536$ . Das spezifische Gewicht wurde im Pyknometer unter Benzol bei  $26^\circ$  bestimmt. Gefunden wurde  $s = 2,5$ . Dieser Wert ist berechnet, der kleine Gehalt des Präparates an Soda und Pyrosilikat ist rechnerisch in Abzug gebracht worden. Ein Glas der Zusammensetzung  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  konnte nicht erhalten werden.

In unreinen Präparaten, die man aus den einfachen Silikatschmelzen pulverförmig erhält, lassen sich keine kristallographischen Bestimmungen ausführen, da das  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  im polarisierten Lichte so wenig hell erscheint, daß es von den stärker doppelbrechenden Kristallen der Soda und des Pyrosilikats verdeckt wird.

2.  $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  kristallisiert aus seinen unterkühlten Schmelzen in schmalen spitzen Tafeln zweiachsig, positiv(?). Es kamen in den Pulvern oft Teile vor, die über das ganze Stück die gleiche Interferenzfarbe zeigten, was durch gute Spaltbarkeit erklärt werden, aber auch eine Folge der geringen Doppelbrechung sein kann. Die Interferenzfarben waren meist Grau bis Rot erster Ordnung. Die Brechungsexponenten sind  $n_\alpha = 1,524$ ,  $n_\gamma = 1,529$  für gelbes Licht. Das untersuchte Präparat, das etwa 5 Gewichts-%  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  enthielt, zeigte deutlich kleine, orientiert eingelagerte Kristalle von geringerer Lichtbrechung von einer Form, wie sie NIGGLI<sup>1)</sup> für das  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  beschreibt. Das spezifische Gewicht wurde im Pyknometer bei  $22^\circ$  unter Benzol bestimmt  $s = 2,96$ , das spezifische Gewicht des glasig erstarrten  $\text{Na}_6\text{SiO}_7$  wurde ebenso bei  $21^\circ$  zu  $s = 2,6$  gefunden. Es tritt also eine recht hohe Kontraktion beim Kristallisieren ein.

3.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ist von MOREY und BOWEN<sup>2)</sup> sowie P. NIGGLI<sup>1)</sup> genauestens beschrieben worden.

4.  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  wurde für die kristallographische Untersuchung wie folgt hergestellt: etwa 20 g Natriumpyrosilikat und etwas Orthosilikat wurden mit etwa 5 g  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  mehrere Tage auf etwa  $1110^\circ$  erhitzt und langsam abgekühlt. Das erhaltene Gemisch wurde in geschmolzenes Ätznatron gebracht, wo es sich unter geringer Wasserentwicklung bis auf das  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  löste. Nun wurde mehrmals die Lösung von  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  in NaOH abgeschöpft und durch neues geschmolzenes NaOH ersetzt. Auf diese Weise wurde das gesamte  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  entfernt, während das in NaOH schwer lösliche  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , bis zu 3 mm große Kristalle, zurückblieb. Der beim  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  bleibende Rest an NaOH wurde durch absoluten Alkohol entfernt. Das  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  stellt sechsseitige Tafeln (1)

<sup>1)</sup> NIGGLI, Z. anorg. Chem. 84 (1914), 229—272.

<sup>2)</sup> MOREY u. BOYEN, Journ. phys. Chem. 28 (1924), 1167.



dar, die gelegentlich aus Drillingen (2) bestehen, häufig kommen auch Anhäufungen von Tafeln (3) vor. Es kristallisiert zweiachsig, negativ.

Seine Brechungsexponenten waren nur schlecht zu bestimmen, da die Kristalle fast immer aus mehreren übereinander gelagerten, verschieden orientierten Tafeln bestanden. Die Doppelbrechung ist sehr groß.  $n_\alpha = 1,720$ .  $n_\gamma$  unter dem des durch Abschrecken glasig er-

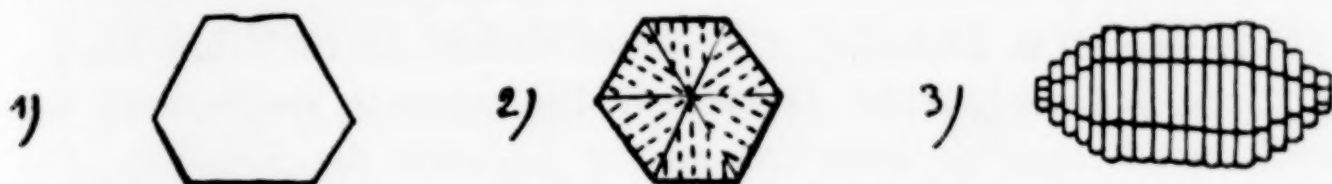


Fig. 9

haltenen Schwefels jedoch deutlich oberhalb 1,80. Das spezifische Gewicht beträgt 4,0, bestimmt unter Benzol im Pyknometer. Die Tatsache, daß auf die oben beschriebene Art durch Umkristallisieren in einer Pyrosilikatschmelze und nachheriges Behandeln mit Ätznatron große Kristalle erhalten wurden, ist ein Beweis für die Richtigkeit der angegebenen Feldergrenzen im ternären System; denn hätte sich bei der Rekristallisation mit Natriumpyrosilikat ein anderer Bodenkörper als das  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  gebildet, so hätte dieser im Verlauf der weiteren Behandlung erst von dem Ätznatron in Natriumzirkoniat überführt werden müssen; man hätte es in diesem Falle nur in ganz kleinen Kristallen erhalten, denn aus Ätznatron läßt sich das  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht umkristallisieren, auch war die Zeit der Ätznatronbehandlung zu kurz, sie dauerte nur wenige Stunden.

5.  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ . Der Befund von M. BOURGEOIS, daß das  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  in pseudohexagonale Säulen mit starker Doppelbrechung kristallisiert, konnte bestätigt werden. Nur scheint es, daß je zwei gegenüber-

liegende Flächen der sechsseitigen Prismen öfters eine größere Ausdehnung besitzen, so daß abgeflachte Prismen vorliegen. Das  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  kristallisiert zwei-

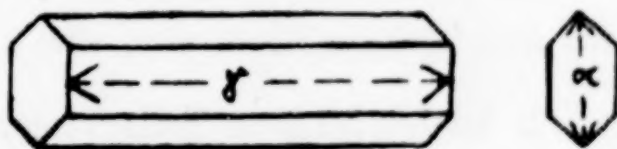


Fig. 10

achsig negativ. Die Brechungsexponenten sind  $n_\alpha = 1,741$ ,  $n_\beta$  wohl sehr wenig unter 1,790.  $n_\gamma$  ist gleich 1,790 für gelbes Licht. In abgeschreckten Schmelzen kommen häufig Durchkreuzungszwillinge und -drillinge vor. Das eutektisch ausgeschiedene  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  stellt sehr lange feine Nadeln dar, die gelegentlich geringe Verzerrungen zeigen.



Fig. 11

Das spezifische Gewicht des  $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$  ist = 3,605, gemessen im Pyknometer unter Wasser von 24°.

6.  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$  kristallisiert einachsigt negativ zum größten Teil in Rhomboedern, die namentlich bei feinkristallinen Präparaten sehr gut ausgebildet sind. Größere Kristalle sind öfters flächenreicher. Die Brechungsindizes sind  $n_e = 1,692$  und  $n_o = 1,715$  für gelbes Licht. Das spezifische Gewicht beträgt 2,880, gemessen im Pyknometer unter Wasser von  $21^\circ$ .

7.  $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$  kristallisiert in langen Nadeln, die nach ihrer Längsrichtung nur wenig schief auslöschen. Die genauere Bestimmung der optischen Symmetrie scheiterte an der Kleinheit der Kristalle. Die Brechungsexponenten sind  $n_\alpha = 1,688$ ,  $n_\gamma = 1,710$ .

Es wäre sehr wünschenswert, daß über die interessanten Kristallformen der Natriumsilikate eine genauere Untersuchung unternommen würde.

### Zusammenfassung

1. In dem bearbeiteten Teil des ternären Systems  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$  werden ganz oder teilweise neu beschrieben die Verbindungen:

	Verbindung	Schmelzpunkt	Spez. Gew.	Kristallisation	Habitus
A	$\alpha\text{-Na}_4\text{SiO}_4$	$1083^\circ$ kongr.	—	—	—
	$\beta\text{-Na}_4\text{SiO}_4$	$960^\circ \rightarrow \alpha\text{-Na}_4\text{SiO}_4$	2,5	2-achsigt negativ	Tafeln
C	$\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$	$1122^\circ$ kongr.	2,96	2-achsigt positiv	Tafeln
	$\text{Na}_2\text{ZrO}_3$	ca. $1500^\circ$ inkongr.	4,0	2-achsigt negativ	Tafeln
	$\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$	$1477^\circ$ inkongr.	3,605	2-achsigt negativ	Tafeln, Prismen
	$\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$1540^\circ$ kongr.	2,88	1-achsigt negativ	Rhomboeder
	$\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$	—	—	2-achsigt ?	Nadeln

Als primäre Ausscheidung kommt außerdem noch das Zirkonoxyd und das Zirkonsilikat vor, die nicht näher untersucht wurden.

2. In den binären Teilsystemen  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$  wurden die folgenden invarianten Punkte bestimmt:

		Schmelzpunkt $^\circ\text{C}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$ Mol-%	$\text{ZrO}_2$
B	Binäres Eutektikum $\text{Na}_4\text{SiO}_4-\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$	(1000)	63,5	36,5	—
D	„ „ $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7-\text{Na}_2\text{SiO}_3$	1015	54,5	45,5	—
O	Binärer Übergangspunkt $\text{Na}_2\text{ZrO}_3-\text{ZrO}_2$	ca. 1500	(57)	—	(43)

3. Im ternären System wurden die nachstehenden invarianten Punkte bestimmt:



		Schmelzpunkt °C	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$ Mol-%	$\text{ZrO}_2$
G	Tern. Eutekt. $\text{Na}_4\text{SiO}_4-\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7-\text{Na}_2\text{ZrO}_3$	(998)	63,3	37,5	0,2
K	„ „ $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7-\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$	1007	54,0	45,0	1,0
I	Übergangspunkt, steigende Gabelung $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7-\text{Na}_2\text{ZrO}_3-\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ . .	1055	55,5	42,5	2,0
M	Dass. $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5-\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ .	1070	47,8	50,5	1,7
P	Dass. $\text{Na}_2\text{ZrO}_3-\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5-\text{ZrO}_2$ . . . .	1380	45,0	30,0	25,0
R	Dass. $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5-\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}-\text{ZrO}_2$ . .	1446	32,5	37,5	30,0

4. Eine Reihe ausgezeichneter Punkte der Grenzkurven trägt den Charakter binärer Eutektika bzw. binärer Übergangspunkte:

		Schmelzpunkt °C	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$ Mol-%	$\text{ZrO}_2$
F	Binäres Eutektikum $\text{Na}_4\text{SiO}_4-\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . .	(1058)	66,2	32,5	1,2
H	„ „ $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7-\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ .	1106	59,7	39,0	1,2
L	„ „ $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ .	1076	49,1	49,1	1,7
Q	Binärer Übergangspunkt $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5-\text{ZrO}_2$	1477	34,5	34,5	31,4

Zum Teil wurden diese Werte gefunden durch Schmelzpunktbestimmungen, zum Teil durch analytische Trennungen, die auf dem verschiedenen Verhalten der untersuchten Körper gegen verschiedene Lösungsmittel beruhen, zum Teil durch mikroskopische Untersuchung der Reaktionsprodukte.

Die Untersuchung ist in den wissenschaftlichen Laboratorien der Deutschen Gasglühlicht Auer-Gesellschaft m. b. H. Berlin ausgeführt worden.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Mai 1930

## Der Kristallbau des Thallohydrofluorids

Von O. HASSEL und H. KRINGSTAD

### Einleitung

Die systematische Durchforschung des Kristallbaues der Hydrofluoride ist besonders deshalb anziehend, weil die Mannigfaltigkeit der auftretenden Symmetrien hier eine sehr große ist; es entsprechen sich nicht einmal die einfachen Salze von Kalium und Ammonium oder von einem dieser Kationen und Thallium. Das Natriumsalz kristallisiert rhomboedrisch, das Kaliumsalz tetragonal, das Ammoniumsalz rhombisch (vielleicht gibt es auch eine tetragonale Modifikation?) und das Thallosalz wird als kubisch angegeben.<sup>1)</sup> Diese große Mannigfaltigkeit hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß das Ion  $\text{HF}_2$  eine ziemlich selbständige Rolle in den betreffenden Gittern spielt und einen geraden Bau von beträchtlicher Länge besitzt. (Länge gegen 5 Å). Außer dem Radius des Kations scheinen aber auch andere Einflüsse eine entscheidende Rolle zu spielen; der polarisierenden Wirkung des Kations auf das Anion wäre man von vornherein geneigt kein allzu großes Gewicht beizumessen, indem das an sich wenig polarisierbare Fluorion durch die Wirkung des Wasserstoffkerns eher noch stärker „verfestigt“ werden sollte.

Wir haben vor kurzem die nähere Untersuchung des Thallofluorids abgeschlossen und wollen unsere Resultate an dieser Stelle mitteilen<sup>2)</sup>.

### Darstellung und Analyse der verwendeten Präparate

Das von uns verwendete Thallofluorid wurde aus Thallokarbonat und starker Flußsäure gewonnen; beim Wiederauflösen in Flußsäure und Abdunstenlassen im Vakuumexsikator über Schwefelsäure ließen

<sup>1)</sup> BUCHNER, zitiert in GMELIN-KRAUT's Handbuch der anorg. Chemie.

<sup>2)</sup> Frühere Untersuchungen über Hydrofluoride einwertiger Metalle:  $\text{KHF}_2$ : R. BOZORTH, Journ. Amer. chem. Soc. **45** (1923), 2178;  $\text{NaHF}_2$ : F. RINNE, H. HENTSCHEL u. J. LEONHARDT, Z. Kristallogr. **58**, 629; C. C. ANDERSEN u. O. HASSEL, Z. phys. Chem. **123** (1926), 151.



sich Kristalle von der für Drehkristallaufnahmen erwünschten Größe leicht darstellen. Die Kristalle waren, wie nach der Angabe BUCHNER's zu erwarten, immer optisch isotrop, und sowohl die Flächenentwicklung wie die Röntgendiagramme bestätigten die Zugehörigkeit zum kubischen Kristallsystem.

Sicherheitshalber haben wir die untersuchten Kristalle analysiert und sowohl F wie Tl quantitativ bestimmt. Das F wurde als  $\text{CaF}_2$  gewogen, das Tl als Jodür. Die Ergebnisse der Analyse waren:

Gef. F 15,75, 15,67 %	Ber. F 15,61 %
„ Tl 83,75 %	„ Tl 83,98 %

### Röntgenographische Befunde

Zur Ermittlung der Elementarzelle wurden zwei Drehkristallaufnahmen angefertigt, eine um die Würfelkante [100] und eine um die Oktaederkante [110]. Die Schichtlinienvermessungen (in Tabelle 1 wiedergegeben) ergaben, daß die letztere Periode  $\sqrt{2}$  mal so groß ist wie die erstere, wie es bei unzentrierten bzw. innenzentrierten Elementarwürfeln der Fall ist. Da die Zahl der  $\text{TlHF}_2$  in dieser Zelle gleich eins herauskommt (vgl. w. u.) kann aber von Innenzentrierung dieser Zelle keine Rede sein. Die Tatsache, daß aus Symmetriegründen eine Unterbringung von einem  $\text{TlHF}_2$  in der Elementarzelle unmöglich ist, beweist, daß die wirkliche Zelle größer sein muß als die experimentell gefundene, daß also die letztere nur die Perioden der Verteilung der schweren Thalliumatome angibt. Es ist nun in Wirklichkeit nicht möglich, die für die F-Atome geltenden, also die tatsächlichen Perioden, experimentell zu ermitteln, man muß vielmehr eine plausible Annahme als Basis der weiteren Diskussion verwenden. Das Nächstliegende ist natürlich, mit einer Zelle von der doppelten Kantenlänge der experimentell gefundenen zu arbeiten, indem man die Möglichkeit nicht aus dem Auge verliert, daß eine noch größere Elementarzelle immerhin möglich bleibt (vgl. Tabelle 1 S. 38).

In der Tabelle 2 (S. 40) werden nun die Auswertungen eines Debyediagramms von  $\text{TlHF}_2$ , sowie ein Debyediagramm, wo zur Ermittlung eines genaueren Wertes der Gitterkonstante 30% NaCl zugesetzt wurde, mitgeteilt.

Die Dichte der Substanz wurde gleich 5,01 gefunden, während sie aus der Gitterkonstante  $a = 8,58$  unter der Annahme, daß die Elementarzelle 8  $\text{TlHF}_2$  enthält gleich 5,08 berechnet wird.

Tabelle 1

Drehdiagramm um die Würfelkante [100]. Zn  $K_{\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 1,43 \text{ \AA}$ .  
Kameradurchmesser 5,73 cm

## a) Schichtlinienvermessung

$n$	$2e \text{ (cm)}$	$\mu$	$I = n \lambda / \cos \mu$
1	2,10	$69^{\circ} 52'$	4,17
2	5,20	47 47	4,26

b) Indizierung des Diagrammes ( $a = 8,42$ )

$2e \text{ (cm)}$	$\theta/2$	$h^2 + k^2 + l^2$	$h \ k \ l$	Intensität
Äquator				
2,58	$12^{\circ} 54'$		$\beta \ 2 \ 2 \ 0$	schw.
2,84	14 12	8,26	2 2 0	s. st.
4,05	20 15	16,44	4 0 0	schw.
4,50	22 30	20,10	4 2 0	s. st.
5,18	25 54	—	$\beta \ 4 \ 4 \ 0$	schw.
5,78	28 54	32,06	4 4 0	s. st.
6,50	32 30	39,66	6 2 0	st.
7,54	37 42	51,33	6 4 0	st.
8,08	40 24	—	$\beta \ 8 \ 2 \ 0$	s. schw.
8,58	42 54	63,60	8 0 0	schw.
8,84	44 12	66,71	8 2 0	mst.
9,16	45 48	70,54	6 6 0	mst.
9,82	49 6	78,42	8 4 0	st.
11,45	57 15	97,10	8 6 0	st.
11,82	59 6	101,1	10 2 0	st.
12,90	64 30	111,8	10 4 0	mst.
Erste Schichtlinie				
2,90	$17^{\circ} 24'$	12,27	2 2 2	s. st.
4,14	22 37	20,31	4 2 0	schw.
4,60	24 46	24,09	4 2 2	s. st.
5,95	30 46	35,92	4 4 2	s. st.
6,70	34 14	43,44	6 2 2	st.
7,80	39 22	55,22	6 4 2	s. st.
8,86	44 20	67,03	8 2 0	s. schw.
9,17	45 48	70,54	8 2 2	schw.
9,52	47 28	74,53	6 6 2	mst.
10,20	50 38	82,04	8 4 2	st.
11,98	58 54	100,6	8 6 2	st.
12,36	60 39	104,2	10 2 2	st.
Zweite Schichtlinie				
1,65	$22^{\circ} 22'$	19,88	4 2 0	s. st.
2,80	24 34	23,74	4 2 2	st.
4,96	30 39	35,67	4 4 2	s. st.
6,50	35 53	47,15	4 4 4	st.
7,46	37 50	51,64	6 4 0	st.
8,76	44 6	66,47	6 4 4	st.
10,02	48 46	77,63	8 4 0	st.
10,48	50 29	81,60	8 4 2	st.
10,94	52 7	85,46	6 6 4	st.
11,85	55 21	92,89	8 4 4	st.



Tabelle 1 (Fortsetzung)

Drehdiagramm um die Oktaederkante [110]. Zn  $K_{\alpha}$ -Strahlung. Kameradurchmesser 5,73 cm

## a) Schichtlinienvermessung

$n$	$2e$ (cm)	$\mu$	$I = n \lambda / \cos \mu$
1	1,42	76° 12'	6,01
2	3,22	61 38	6,03

} 6,02

b) Indizierung des Diagrammes ( $a = 8,42$ )

$2e$ (cm)	$\theta/2$	$h^2 + k^2 + l^2$	$h \ k \ l$	Intensität
-----------	------------	-------------------	-------------	------------

## Äquator

3,47	17° 21'	12,21	2 2 2	st.
3,96	19 48	15,75	4 0 0	mst.
4,96	24 48	24,15	4 2 2	mst.
5,75	28 45	31,75	4 4 0	schw.
6,12	30 36	35,55	6 0 0	st.
6,84	34 12	43,4	6 2 2	schw.
7,18	35 54	47,19	4 4 4	st.
8,46	42 18	62,18	8 0 0	s. schw.
8,83	44 9	66,59	8 2 0	mst.
9,12	45 36	70,12	6 6 0	st.
9,40	47	73,4	6 6 2	schw.
10,42	52 6	85,46	6 6 4	mst.
11,05	55 15	92,66	8 4 4	mst.
12,10	60 30	104,0	6 6 6	mst.

## Erste Schichtlinie

2,45	13° 57'	7,98	2 2 0	mst.
4,30	22 22	19,87	4 2 0	st.
4,78	24 38	23,85	4 2 2	mst.
6,02	30 10	34,66	4 4 2	st.
6,82	32 11	38,58	6 2 0	st.
6,88	34 46	44,63	6 2 2	s. schw.
7,80	39 10	54,74	6 4 2	s. st.
8,80	44 1	66,27	8 2 0	st.
10,10	50 20	81,35	8 4 2	schw.
10,45	52 2	85,31	6 6 4	st.
11,55	57 21	97,30	8 6 0	schw.

## Zweite Schichtlinie

1,95	16° 58'	11,69	2 2 2	st.
3,00	20 10	16,31	4 0 0	schw.
3,60	22 16	19,71	4 2 0	st.
5,20	28 36	31,45	4 4 0	mst.
6,50	34 5	43,10	6 2 2	st.
7,30	37 38	50,98	6 4 0	mst.
7,68	39 12	54,83	6 4 2	st.
9,10	44 57	68,51	8 2 2	schw.
9,50	47 12	73,89	6 6 2	st.
9,85	48 44	77,54	8 4 0	mst.
10,20	50 16	81,17	8 4 2	mst.
11,36	55 19	92,81	8 4 4	mst.

Tabelle 2

Debyediagramm mit Cu  $K_{\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 1,539 \text{ \AA}$ . Durchmesser der Kamera 5,745 cm ( $a = 8,58 \text{ \AA}$ )

$2e \text{ (cm)}$	$\theta/2$ unkor.	$\theta/2$ kor.	$\theta/2$ ber.	Ind.	Intensität
3,08	15° 20'	14° 31'	14° 42'	220	st.
3,78	18 49	18 00	18 05	222	st.
4,37	21 45	20 56	21 02	400	mst.-st.
4,90	24 23	23 34	23 40	420	st.
5,39	26 50	26 01	26 03	422	st.
6,30	31 22	30 33	30 47	$\beta$ 620	mst.
6,72	33 27	32 38	32 33	600	st.
7,12	35 26	34 37	34 34	620	st.
7,50	37 20	36 31	36 30	622	mst.-st.
7,90	39 20	38 31	38 25	444	mst.
8,28	41 13	40 24	40 25	$\beta$ 800	schw.
8,65	43 04	42 15	42 10	642	st.
9,78	48 41	47 52	47 55	$\beta$ 840	mst.
10,14	50 29	49 40	49 35	660	mst.

Debyediagramm von  $\text{TlHF}_2 + \text{NaCl}$ . Zn  $K_{\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 1,434 \text{ \AA}$ . Durchmesser der Kamera 5,745 cm

$2e \text{ (TlHF}_2\text{)}$	$2e \text{ (NaCl)}$	$\theta/2 \text{ (Tl)}$	$\theta/2 \text{ (NaCl)}$	Ind. (Tl)	Ind. (NaCl)	$a$
	4,37		21 7,3		220	
5,00		24° 11,8'		422		8,571
6,22		30 7,5		600 442		8,579
6,59		31 57,3		620		8,568
6,94		33 39,8		622		8,580
7,30		35 25,4		444		8,597
7,63		37 1,9		640		8,585
	7,965		38 37		422	

$$a = 8,58 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

#### Diskussion der Struktur

Da es nach der Strukturtheorie nicht möglich ist ein  $\text{TlHF}_2$  in einem Elementarwürfel von kubischer Symmetrie unterzubringen, wollen wir die nächstliegende Annahme — daß  $a = 8,58$  die tatsächliche Gitterkonstante darstellt — als Grundlage der Diskussion verwenden. Es sind also 8 Tl, 8 H und 16 F in der Zelle unterzubringen. Die Drehdiagramme lassen keinen Zweifel darüber bestehen, daß die Thalliumatome in einem Würfel von der halben Kantenlänge des Elementarwürfels angeordnet sind, für die Positionen der Tl können wir also die Koordinatenwerte:

$$\begin{array}{cccc} 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 \end{array}$$

angeben. Es handelt sich nur darum, die H und F in dieses Gitter hineinzufügen. Da die Diskussion in dem Falle, daß für die H auch



Positionen mit Freiheitsgraden mit berücksichtigt werden, sehr umständlich wird, und diese Alternative jedenfalls wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat, suchen wir die H-Atome in Positionen ohne Freiheitsgrade unterzubringen.

Es zeigt sich alsdann, daß die H-Atome, falls sie untereinander gleichwertig sein sollen, in die Lagen

$$\begin{array}{cccc} \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{1}{4} \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{3}{4} & \frac{3}{4} & \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{3}{4} \end{array}$$

angebracht werden müssen. Falls sie nicht gleichwertig sind, entsteht eine Struktur ( $0^2$ ,  $0_h^3$ ), in der zwei Drittel der N symmetrisch von 8 Tl, ein Drittel von 4 Tl umgeben sind, und als sehr unwahrscheinlich gelten muß. Wir haben kein Bedenken, diese Strukturen mit ungleichwertigen H-Atomen außer acht zu lassen, und die oben mitgeteilten Lagen der Tl- und H-Atome als Grundlage der weiteren Diskussion zu verwenden. Wir wollen aber alle Raumgruppen diskutieren, welche mit den mitgeteilten Lagen für Tl und H verträglich sind, gleichgültig, ob die betreffenden Atome untereinander kristallographisch gleichwertig werden oder nicht. Es ist bemerkenswert, daß in allen Raumgruppen, welche diese Verteilung der Tl und H erlauben und außerdem noch Anbringungsmöglichkeiten für die F besitzen, die Fluoratome in sechzehnzahlige Lagen kommen, also kristallographisch gleichwertig sind. In der Tabelle 3 sind diese Raumgruppen mit der von den WYCKOFF'schen Tabellen her bekannten Bezeichnung der entsprechenden sechzehnzahligen Lage zusammengestellt:

Tabelle 3

Raumgruppe	Lage der F	Raumgruppe	Lage der F
$T^2$	16 a	$O^5$	16 d
$T_h^5$	16 d	$O_h^2$	16 d
$T_h^7$	16 e	$O_h^3$	16 d
$T_d^2$	16 a	$O_h^9$	16 d

Die Lage 16a gruppiert die F-Atome in Gruppen von vier um vier H- (oder Tl-)atome herum, die Lage 16d dagegen in Achtergruppen um zwei Atome herum; beide Alternativen sind also aus chemischen Gründen zu verwerfen. Es bleibt uns somit nur die Raumgruppe  $T_h^7$  als mit unseren Voraussetzungen verträglich, übrig<sup>1)</sup>,

<sup>1)</sup> Mit dem Resultat im Einklang, daß die dyakisdode kaedrische Klasse vorliegt, steht der Befund, daß Piezoelektrizität nicht nach der empfindlichen GIEBE'schen Methode nachzuweisen ist.

hier umgeben symmetrisch jedes H zwei F. Die Punktlage hat die Koordinaten:

$$\begin{array}{cccc}
 u & \bar{u} & u & \\
 \bar{u} & u & \bar{u} & \\
 u + \frac{1}{2} & u + \frac{1}{2} & u + \frac{1}{2} & u + \frac{1}{2} \\
 u - \frac{1}{2} & u - \frac{1}{2} & u - \frac{1}{2} & u - \frac{1}{2}
 \end{array}
 \begin{array}{cccc}
 u, \bar{u}, \frac{1}{2} - u & \frac{1}{2} - u, u, \bar{u} & \bar{u}, \frac{1}{2} - u, u & u, \frac{1}{2} - u, \bar{u} \\
 \bar{u}, u, u + \frac{1}{2} & u + \frac{1}{2}, \bar{u}, u & u, u + \frac{1}{2}, \bar{u} & \bar{u}, \bar{u} + \frac{1}{2}, u \\
 u + \frac{1}{2}, \bar{u} + \frac{1}{2}, u + \frac{1}{2} & u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \bar{u} & \bar{u}, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u & \frac{1}{2} - u, \bar{u}, u + \frac{1}{2} \\
 \frac{1}{2} - u, u + \frac{1}{2}, u & u, \frac{1}{2} - u, u + \frac{1}{2} & u + \frac{1}{2}, u, \frac{1}{2} - u & \frac{1}{2} - u, u, \frac{1}{2} - u
 \end{array}$$

Da die F-Atome ohne genügenden Einfluß auf die Intensitäten der Röntgeninterferenzen sind, kann von einer Bestimmung der Größe  $u$  hier keine Rede sein. Da der Bau des Hydrofluoridions aber hier wie bei den Na- und K-Salzen gerade ist, muß man annehmen, daß der Abstand H—F hier wie dort etwa 1,2 Å beträgt.

Auffallend ist bei dieser Struktur die kleinere Koordinationszahl des Tl (2) in bezug auf die F als in den beiden eben erwähnten Strukturen (6 bzw. 4). Man muß aber nicht vergessen, daß wir es hier mit einem komplexen Hydrofluoridion, nicht mit einfachen Fluorionen zu tun haben. Da der Abstand Tl—H in unserem Gitter 3,70 Å beträgt, so muß man erwarten, daß der Abstand Tl—F höchstens 2,58 Å ist (mit H—F = 1,25 wie in dem Na-Salz würde man nur 2,45 bekommen), während sich aus den GOLDSCHMIDT'schen Radien für Sechserkoordination 2,82 berechnet.

**Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.**

Bei der Redaktion eingegangen am 13. April 1930.



## Über die Konstitution der Polyborate

VON EGON WIBERG

Über die Konstitution der Polyborate ist bis jetzt, wenn man von einigen wenigen Ansätzen zur Deutung der Konstitution der Tetraborate<sup>1)</sup> und Pentaborate<sup>2)</sup> absieht, nur eine einzige umfassende Theorie aufgestellt worden. Es ist dies die Theorie von P. H. HERMANS<sup>3)</sup>, die später von H. MENZEL<sup>4)</sup> in Gemeinschaft mit P. H. HERMANS noch etwas erweitert wurde. Die Polyboratformeln von HERMANS-MENZEL haben aber das Unbefriedigende an sich, daß ihnen kein einheitliches Aufbauprinzip zugrunde liegt; vgl. z. B. ihre Formeln für die drei Typen von Pentaboraten (Formeln VII, VIII und IX der vorliegenden Abhandlung).

Es soll im folgenden gezeigt werden, daß sich das Problem der Konstitution der Polyborate in überraschend einfacher Weise lösen läßt, wenn man dem Aufbau der letzteren das Aufbauschema des Bortrioxyds zugrunde legt und dabei die vom Verfasser<sup>5)</sup> aus der Elektronenvalenzlehre abgeleitete und von P. H. HERMANS<sup>6)</sup> aus experimentellen Daten erschlossene Tatsache berücksichtigt, daß jedes Boratom, welches vier Kovalenzen betätigt, gleichzeitig eine negative Ladung tragen, also eine fünfte Valenz in Form einer Elektrovalenz betätigen muß. Man kommt dann nämlich zu den auf Seite 44 wiedergegebenen Formeln.

Diesen Formeln, die alle der allgemeinen Formel  $H_{n-2}B_nO_{2n-1}$  entsprechen, ordnen sich sämtliche bekannte Polyborate ein. Beispiele für die Triborate sind:  $[B_3O_5]Li$ ,  $[B_3O_5]_2Mg$ ; für die Tetraborate:  $[B_4O_7]Na_2$  (Borax),  $[B_4O_7]Ca$  (Borocalcit); für die Pentaborate:  $[B_5O_9]CaNa$  (Boronatrocalcit); für die Hexaborate:  $[B_6O_{11}]CaNa_2$  (Franklandit),  $[B_6O_{11}]Ca_2$  (Colemanit, Inyoit, Meyerhofferit),

<sup>1)</sup> R. WEINLAND, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen. Stuttgart 1924, S. 454.

<sup>2)</sup> A. ROSENHEIM, Z. anorg. u. allg. Chem. 119 (1921), 24.

<sup>3)</sup> P. H. HERMANS, Z. anorg. u. allg. Chem. 142 (1925), 95.

<sup>4)</sup> H. MENZEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 166 (1927), 90.

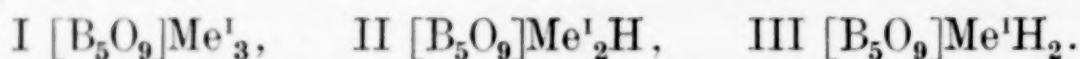
<sup>5)</sup> E. WIBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. 173 (1928), 208.

<sup>6)</sup> P. H. HERMANS, Proc. Royal Acad. Amsterdam 26 (1922), 32.

$[B_6O_{11}]CaMg$  (Hydroboracit); für die Oktoborate:  $[B_8O_{15}]Ag_6$ ,  $[B_8O_{15}]Mg_3$  (im Gemisch mit  $MgCl_2$  als Boracit); für die Dekaborate:  $[B_{10}O_{19}]Ag_8$ ,  $[B_{10}O_{19}]Ca_4$  (Pandermit, im Gemisch mit Kieselsäure als Howlit).



Neben den neutralen Salzen gibt es auch saure Salze. So kennt man z. B. von den Pentaboraten außer dem Typus I auch die Typen II und III:



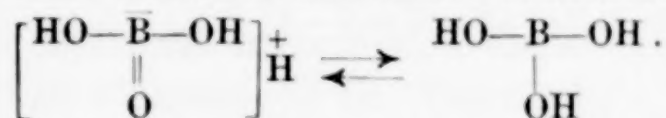
Beispiele für die letzteren sind die Verbindungen  $[B_5O_9]K_2H$  und  $[B_5O_9]KH_2$ . Die dem Typus III entsprechenden Pentaborate wurden bisher immer als  $[B_5O_8]Me^1$  formuliert. Die Tatsache aber, daß diese Verbindungen auch bei sehr hohen Temperaturen eines ihrer „Kristallwasser“moleküle zurückhalten, das sie schließlich nur unter Änderung ihres Bauegefüges abgeben<sup>1)</sup>, zeigt, daß dieses Wassermolekül zur Konstitution gehört, daß die Verbindungen also als  $[B_5O_8]Me^1 + H_2O = [B_5O_9]Me^1H_2$  zu formulieren sind. Ebenso wird für die Verbindung  $[B_5O_9]K_2H$  die Konstitution II dadurch erwiesen, daß das Salz, auf die Fassung  $2K_2O \cdot 5B_2O_3$  bezogen, selbst bei  $360^\circ$  noch ein Wassermolekül gebunden hält, das erst über  $400^\circ$  unter Zerstörung des Salzes entweicht<sup>2)</sup>, während die übrigen vier Hydratwassermoleküle bereits zwischen  $40$  und  $110^\circ$  abgegeben werden, daß ihm also die Konstitution  $2K_2O \cdot 5B_2O_3 + H_2O = 2[B_5O_9]K_2H$  zukommt.

<sup>1)</sup> A. ATTERBERG, Z. anorg. Chem. 48 (1906), 371.

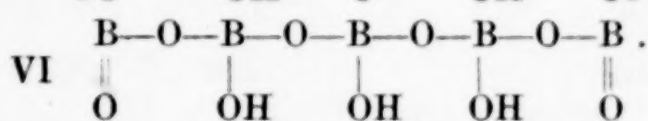
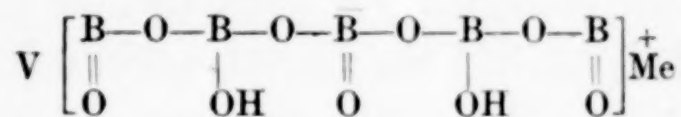
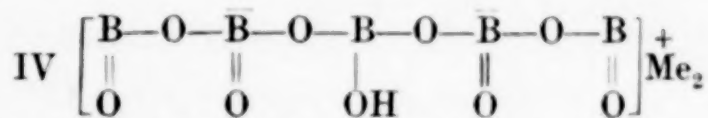
<sup>2)</sup> V. AUGER, Compt. rend. 180 (1925), 1602.



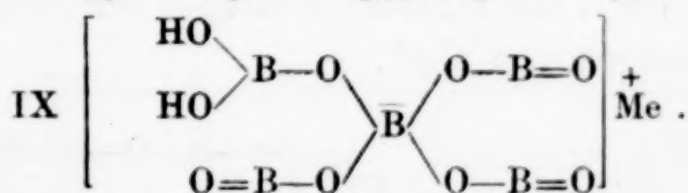
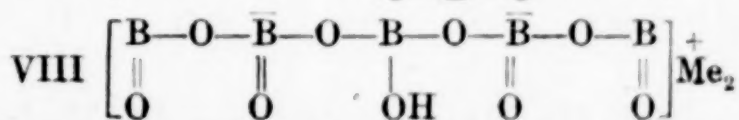
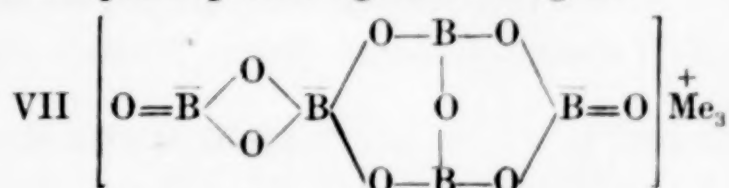
In derselben Weise gibt es auch von den übrigen Polyboraten saure Salze. Es seien hier erwähnt die Verbindungen  $[B_8O_{15}]MgH_4$  und  $[B_8O_{15}](NH_4)_2H_4$ . Bei diesen sauren Salzen wird man neben der „Aciform“ auch eine „Pseudoform“ annehmen dürfen, genau wie man bei der Borsäure eine Aciform und eine Pseudoform unterscheidet<sup>1)</sup>:



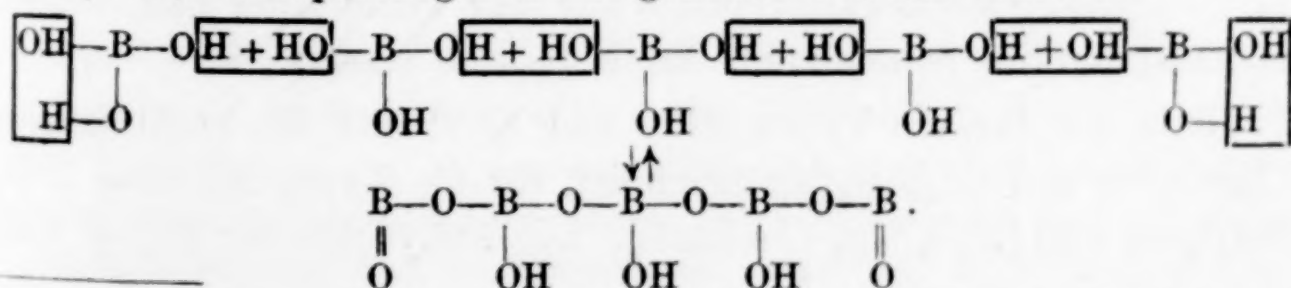
Man wird also z. B. im Falle der Pentaborate neben den oben angegebenen Aciformen II und III folgende Pseudoformeln IV und V diskutieren, die sich von der Pseudoform VI der Pentaborsäure ableiten:



Gerade das Beispiel der drei Pentaborattypen I, II und III zeigt besonders deutlich die Überlegenheit der hier aufgestellten Polyborat-formeln gegenüber den von HERMANS-MENZEL abgeleiteten, nach denen den drei so eng zusammengehörenden Verbindungen ganz verschiedene Aufbauprinzipien zugrunde liegen:



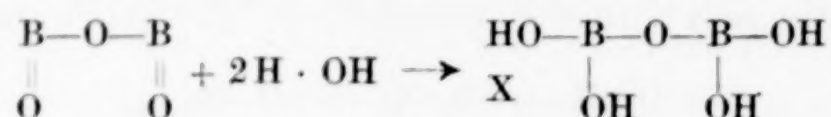
Das Entstehen der Polyborsäuren aus Borsäure wird ganz einfach durch Wasserabspaltung nach folgendem Schema erklärt:



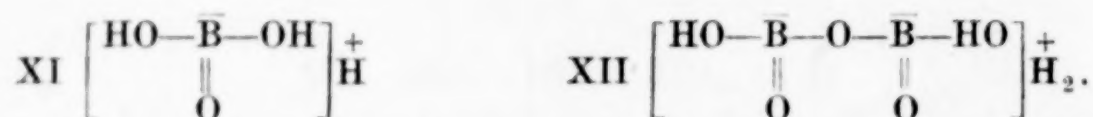
<sup>1)</sup> P. H. HERMANS, Proc. Royal Acad. Amsterdam 26 (1922), 40.

Die Hydrolyse der Polyborsäuren zu niederen Polyborsäuren bis schließlich zur Borsäure verläuft demselben Schema entsprechend umgekehrt unter Wasseraufnahme.

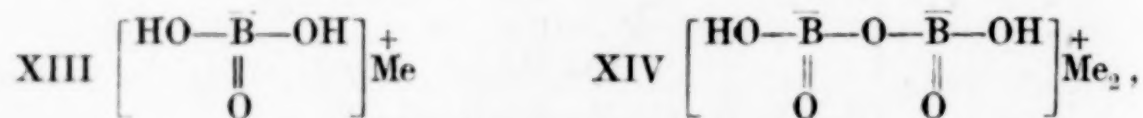
Nach der allgemeinen Formel  $H_{2-n}B_nO_{2n-1}$  für Polyborsäuren wird für  $n=2$  der Index für H gleich 0, d. h. es sind keine den übrigen Polyboraten entsprechende Diborate zu erwarten, da wir für  $n=2$  zum Bortrioxyd  $B_2O_3$  kommen. Es können aber dadurch Wasserstoffatome eingeführt werden, daß man an die Doppelbindungen der  $B=O$ -Gruppen im  $B_2O_3$  Wassermoleküle anlagert:



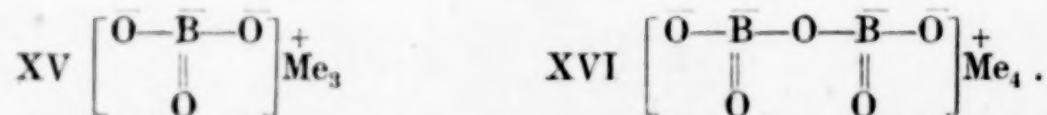
Von der so erhaltenen Pseudoform X leitet sich dann genau wie bei der Borsäure eine Aciform XII ab, die der Aciform XI der Borsäure entspricht:



Die beiden Säuren unterscheiden sich dadurch von den Polyborsäuren, daß sie zwei Arten von Wasserstoffatomen enthalten, „ionogen“ gebundene und Hydroxyl-Wasserstoffatome. Dementsprechend leiten sich von ihnen zwei Arten von Salzen ab; solche, in denen nur die ionogen gebundenen Wasserstoffatome durch Metalle ersetzt sind:



und solche, in denen auch die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen zur Salzbildung herangezogen sind:



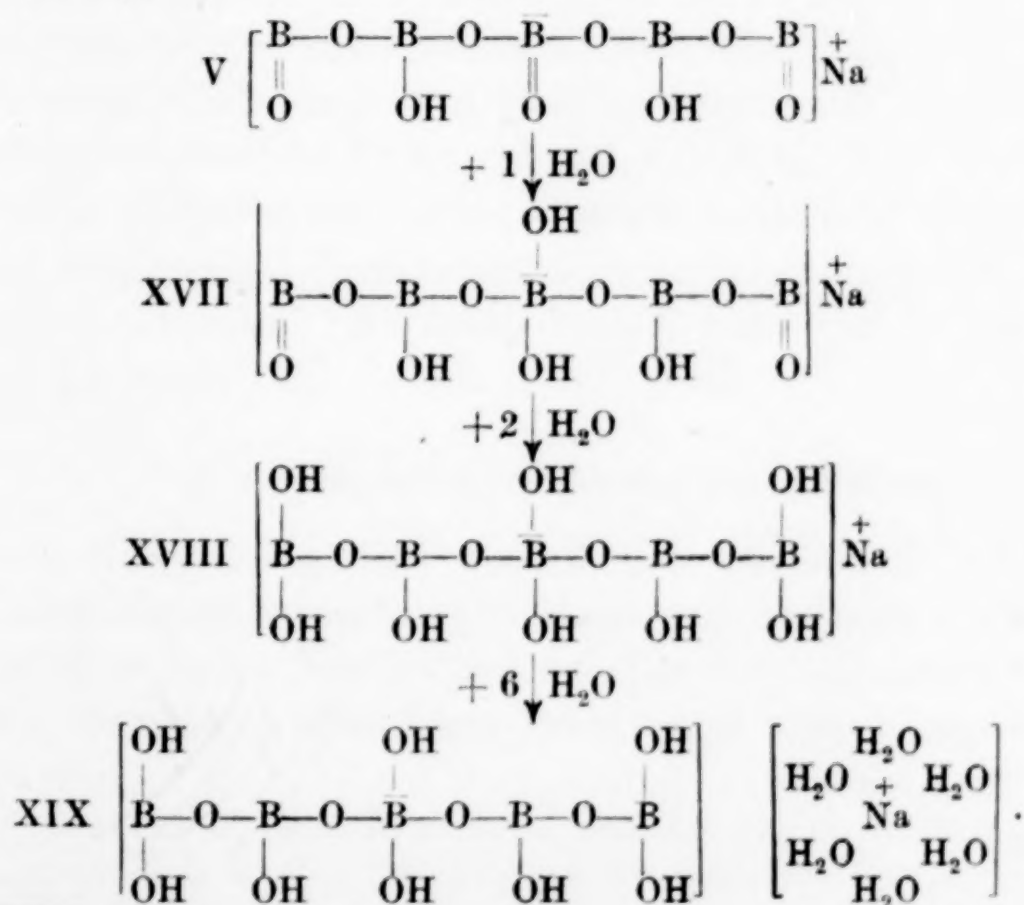
Da die Hydroxyl-Wasserstoffatome nur sehr wenig sauer sind, werden sie meist nur im Schmelzfluß durch Metalle ersetzt.

Beispiele für die Typen XIII und XIV sind die Verbindungen  $[H_2BO_3]Na$  und  $[H_2B_2O_5]Mg$  (Pinnoit), für die Typen XV und XVI:  $[BO_3]_2Ba_3$  und  $[B_2O_5]Mg_2$  (Ascharit). Die Anhydride der Typen XIII und XIV sind in beiden Fällen die Metaborate  $[O=\bar{B}=O]^+ Me$ .



Wie man an die Doppelbindungen der B=O-Gruppen im B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Wasser anlagern kann, so ist zu erwarten, daß auch an die B=O-Gruppen der Polyborate Wasser angelagert werden kann. Es liegt nahe, darauf die Hydratbildung der Salze zurückzuführen. Aus den hier aufgestellten Polyboratformeln geht hervor, daß zwei Arten von B=O-Gruppen vorhanden sind. Solche, in denen das Bor dreiwertig<sup>1)</sup> und solche, in denen es koordinativ vierwertig ist. Berücksichtigt man weiterhin die Tatsache, daß Wasser konstitutiv gebunden sein kann (saure Salze) und daß schließlich auch das Kation zur Hydratbildung befähigt ist, so ergeben sich insgesamt vier Möglichkeiten für die Bindung von Wassermolekülen. Vielleicht kann man diese verschiedene Bindungsart der Wassermoleküle für die stufenweise Abgabe bei der Entwässerung verantwortlich machen.

Das Natriumpentaborat z. B. tritt mit 10 Mol „Kristallwasser“ auf: [B<sub>5</sub>O<sub>8</sub>]Na·10H<sub>2</sub>O. Eins davon ist, wie wir oben auseinandergesetzt haben, konstitutiv gebunden (V). Ein weiteres kann sich an die B=O-Gruppe mit koordinativ vierwertigem Bor anlagern (XVII), zwei weitere an die beiden B=O-Gruppen mit dreiwertigem Bor (XVIII), womit 10 - (1 + 1 + 2) = 6 Mol für das Kation verbleiben (XIX):



<sup>1)</sup> Die Frage, wie wir uns den Elektronenzustand der Molekülstellen mit „driewertigem“ Bor vorzustellen haben, bleibe hier, um das Problem der Polyboratkonstitutionen nicht zu komplizieren, unerörtert. Ihre Beantwortung sei einer zusammenfassenden Darstellung des Valenzproblems des Bors vorbehalten.

Es ist interessant, daß die Entwässerung des Salzes  $[\text{B}_5\text{O}_8]\text{Na} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  in der Tat genau diesen Stufen entspricht. Wie A. ATTERBERG<sup>1)</sup> gezeigt hat, werden von den 10 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  6 Mol rasch bei  $80^\circ$  abgegeben, zwei weitere anschließend langsam, das neunte erst bei höherer Temperatur, während das zehnte bei  $200^\circ$  noch fest gebunden bleibt und erst bei hoher Temperatur unter Veränderung der Struktur des Salzes entweicht, sich also als konstitutiv gebunden erweist.

---

<sup>1)</sup> A. ATTERBERG, Z. anorg. Chem. 48 (1906), 371.

**Karlsruhe**, *Chemisches Institut der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 23. April 1930.

---



## Zur Kenntnis der „Borhydrate“ und Borsuboxyde von Travers, Ray und Gupta<sup>1)</sup>

Von EGON WIBERG

In sehr mühevollen und langwierigen Untersuchungen ist von M. W. TRAVERS, R. C. RAY und N. M. GUPTA<sup>1)</sup> die Einwirkung von Wasser auf Magnesiumborid eingehend untersucht und dabei eine Reihe interessanter Verbindungen und Reaktionen entdeckt worden, deren ursächlicher Zusammenhang mit der von A. STOCK und seinen Mitarbeitern<sup>2)</sup> erschlossenen Borwasserstoffwelt bisher noch zu wenig erkannt worden ist. Es liegt dies mit daran, daß die von den genannten Autoren erhaltenen Ergebnisse theoretisch zum Teil recht unrichtig gedeutet worden sind. Der Zweck der vorliegenden Abhandlung ist es, die überraschenden Ähnlichkeiten zwischen Borhydraten und Borhydriden aufzudecken und zu zeigen, daß die Chemie der Borhydrate eine außerordentlich wertvolle Ergänzung zur Chemie der Borwasserstoffe darstellt. Darüber hinaus soll dargelegt werden, daß die von denselben Verfassern auf dem Wege über die Borhydrate erhaltenen Borsuboxyde teilweise falsch formuliert worden sind, so daß die interessanten Zusammenhänge zwischen diesen Verbindungen und den „normalen“ Borverbindungen bisher noch nicht erkannt werden konnten.

### I. Die Ergebnisse von Travers, Ray und Gupta

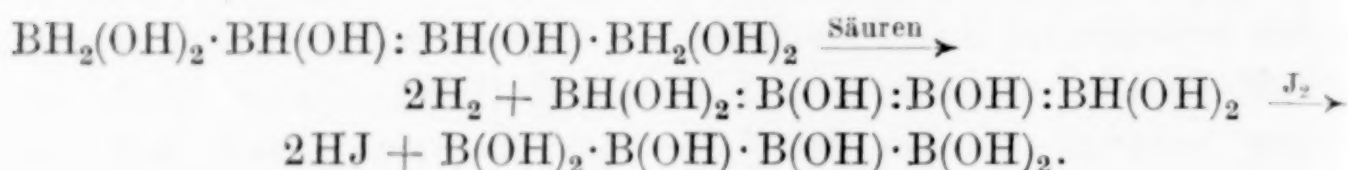
Von RAY<sup>3)</sup> ist gezeigt worden, daß das aus 1 Teil  $B_2O_3$  und  $2\frac{1}{4}$  Teilen Mg dargestellte rohe Magnesiumborid als wahres Magnesiumborid nur eine Verbindung der Bruttozusammensetzung  $Mg_3B_2$  enthält. Behandelt man dieses Borid unter Eiskühlung mit Wasser,

<sup>1)</sup> TRAVERS u. RAY, Proc. Roy. Soc. London A 87 (1913), 163. RAY, Journ. chem. Soc. London 105 (1914), 2162. TRAVERS, RAY u. GUPTA, Monographie, H. K. LEWIS, London 1916. RAY, Journ. chem. Soc. London 113 (1918), 803; 121 (1922), 1088; Journ. Indian chem. Soc. 1 (1924), 125.

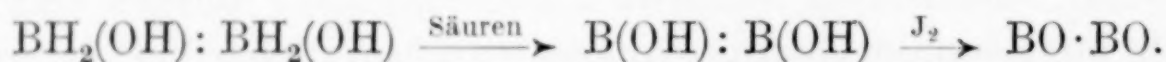
<sup>2)</sup> Letzte (13.) Mitteilung: A. STOCK, E. WIBERG u. H. MARTINI, Z. anorg. u. allg. Chem. 188 (1930), 32.

<sup>3)</sup> R. C. RAY, Journ. chem. Soc. London 105 (1914), 2162.

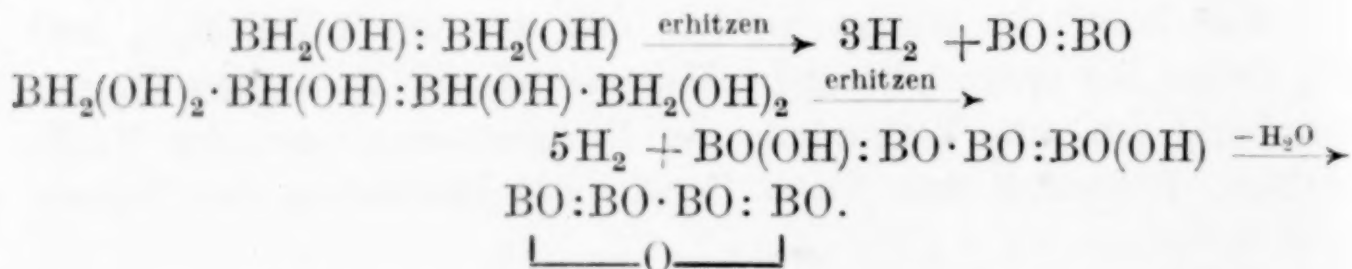
so setzt nach TRAVERS, RAY und GUPTA<sup>1)</sup> unter Wasserstoffentwicklung eine lebhaftere Reaktion ein, die sich mit der Zeit verlangsamt und schließlich praktisch zu Ende kommt, wenn je  $\text{Mg}_3\text{B}_2 \cdot 3\text{H}_2$  entstanden sind. Das Magnesiumborid geht dabei in einen anderen festen Körper über, dem gemäß der angenommenen Reaktionsgleichung:  $\text{Mg}_3\text{B}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}_3\text{B}_2(\text{OH})_6 + 3\text{H}_2$  die Konstitution  $\text{Mg}_3\text{B}_2(\text{OH})_6$  zuerteilt wurde. Diesem festen Körper läßt sich durch Behandlung mit starkem Ammoniak das Ammoniumsalz eines Borhydrats der Bruttozusammensetzung  $\text{B}_2(\text{H}_2\text{O})_3$  entziehen, das nach der Molekulargewichtsbestimmung die Molekulargröße  $\text{B}_4(\text{H}_2\text{O})_6 = \text{H}_{12}\text{B}_4\text{O}_6$  besitzt. Säuert man die Lösung des Ammoniumsalzes an, so werden je Mol 2 Mol  $\text{H}_2$  entwickelt, während die saure Lösung noch 1 Mol  $\text{J}_2$  zu absorbieren vermag, was durch folgende Gleichungen erklärt wurde:



Als Nebenreaktion bei der Einwirkung von Wasser auf Magnesiumborid tritt noch die Bildung von Borwasserstoff und die Bildung einer Verbindung der Zusammensetzung und Molekulargröße  $\text{H}_6\text{B}_2\text{O}_2$  auf, die von RAY<sup>2)</sup> als Kaliumsalz  $[\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_2]\text{K}_2$  in reinem Zustande isoliert werden konnte, und die in saurer Lösung je Mol 2 Mol  $\text{H}_2$  entwickelt und 1 Mol  $\text{J}_2$  absorbiert, was durch folgende Gleichungen gedeutet wurde:



Beim Erhitzen zersetzen sich die Verbindungen  $\text{H}_6\text{B}_2\text{O}_2$  und  $\text{H}_{12}\text{B}_4\text{O}_6$  unter Entwicklung von 3 und von 5 Mol  $\text{H}_2$  und unter Bildung von  $\text{B}_2\text{O}_2$  und von  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_6$  oder seinem Anhydrid  $\text{B}_4\text{O}_5$ , was nach folgenden Gleichungen vor sich gehen soll:



Die dabei auftretende Verbindung  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_6$  konnte von RAY<sup>3)</sup> auch bei der Einwirkung von Mg auf überschüssiges  $\text{B}_2\text{O}_3$  gewonnen und als

<sup>1)</sup> TRAVERS, RAY u. GUPTA, Monographie, H. K. LEWIS, London 1916.

<sup>2)</sup> R. C. RAY, Journ. chem. Soc. London 121 (1922), 1088.

<sup>3)</sup> R. C. RAY, Journ. chem. Soc. London 113 (1918), 803.

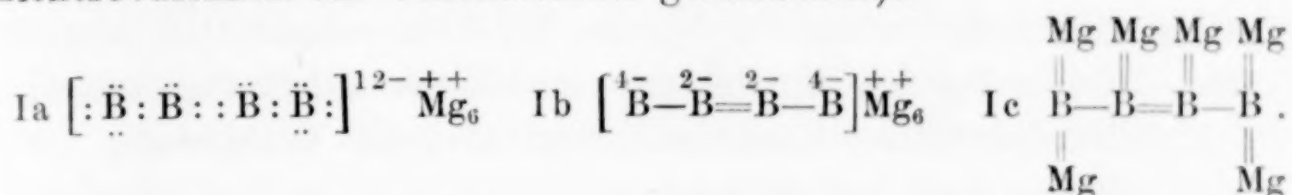


Kaliumsalz in reinem Zustand isoliert werden. Ebenso konnte die Bildung von  $B_4O_5$  aus  $H_2B_4O_6$  nochmals einwandfrei nachgewiesen werden.

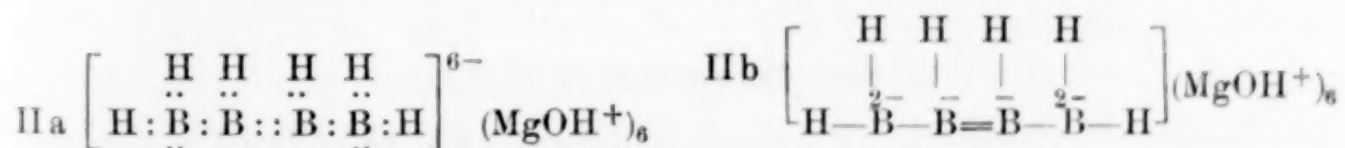
Es soll im folgenden gezeigt werden, wie die Bildung der von TRAVERS, RAY und GUPTA isolierten Verbindungen und ihre Reaktionen auf Grund der bei der Untersuchung der Borwasserstoffe gewonnenen Erkenntnisse und auf Grund der neueren Elektronenanschauungen zu erklären sind und welche Strukturbilder ihnen zugewiesen werden müssen.

## 2. Über die Einwirkung von Wasser auf Magnesiumborid

Aus der Tatsache, daß durch gelinde Einwirkung von Wasser auf Magnesiumborid  $B_4H_{10}$  und  $H_{12}B_4O_6$  gewonnen werden können, geht zunächst hervor, daß im Magnesiumborid vier Boratome homöopolar miteinander verknüpft sind, daß ihm also die Molekülgröße<sup>1)</sup>  $Mg_6B_4$  zukommt. Die Konstitutionsformel haben wir uns nach der Elektronenvalenzlehre folgendermaßen vorzustellen<sup>2)</sup> (a: Elektronenformel, b: Kovalenzen als Valenzstriche geschrieben, c: Kovalenzen und Elektrovalenzen als Valenzstriche geschrieben):



Die Einwirkung des Wassers erfolgt nun so, daß gemäß der Regel, nach der Protonen stets von der Stelle größerer zur Stelle kleinerer Abstoßung wandern<sup>3)</sup>, Protonen des Wassers an die freien Elektronenpaare des  $B_4$ -Komplexes herantreten, während sich die zurückbleibenden OH-Ionen mit den Magnesiumionen verbinden, daß also mit anderen Worten eine Hydrolyse des Salzes  $Mg_6B_4$  zu einem basischen Magnesiumsalz zunächst folgender Zusammensetzung:

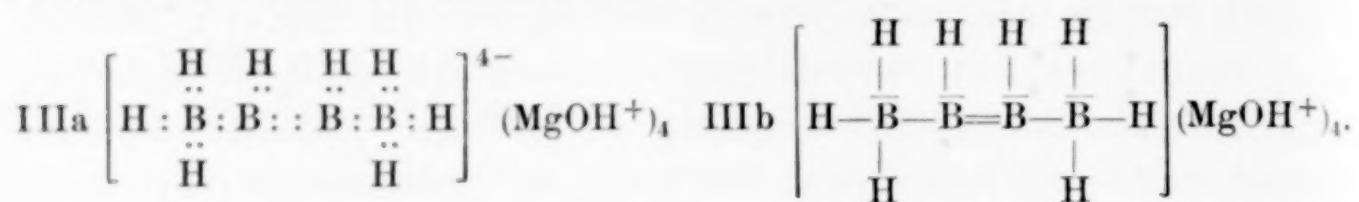


<sup>1)</sup> Das Wort Molekül ist hier nur in demselben Sinne gebraucht, in dem wir auch vom „NaCl“ als einem Molekül Natriumchlorid sprechen. Die Formel  $Mg_6B_4$  soll lediglich aussagen, daß im Magnesiumborid ein homöopolarer  $B_4$ -Komplex vorgebildet ist.

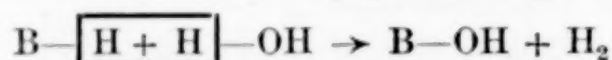
<sup>2)</sup> Die Frage, ob es sich bei der Bindung der Magnesiumatome um reine Elektrovalenzen oder um einen Übergangstyp von der Kovalenz zur Elektrovalenz handelt, sei hier nicht erörtert.

<sup>3)</sup> E. WIBERG, Z. physikal. Chem. Abt. A, 143 (1929), 97.

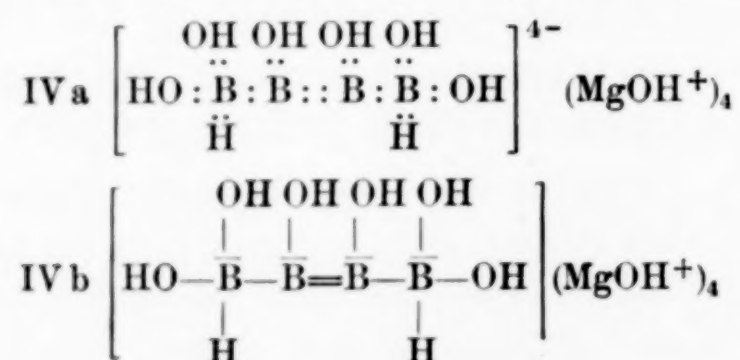
und dann, da ja noch zwei weitere freie Elektronenpaare vorhanden sind, schließlich, unter gleichzeitiger Bildung von 2 Mol  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , folgender Zusammensetzung stattfindet:



Ein geringer Teil des Salzes III wird weiter zu der zugrunde liegenden Säure, dem Borwasserstoff  $[\text{B}_4\text{H}_8]\text{H}_4 = \text{B}_4\text{H}_{12}$  hydrolysiert, der, wie im Abschnitt 4 näher ausgeführt wird, wegen Überschreitung der Koordinationszahl 4 des Bors 1 Mol  $\text{H}_2$  abspalten und in  $[\text{B}_4\text{H}_6]\text{H}_4 = \text{B}_4\text{H}_{10}$  übergehen muß. Der weitaus größte Teil der Verbindung III reagiert aber, wie die Versuche von TRAVERS, RAY und GUPTA zeigen, mit dem Wasser unter Entwicklung von insgesamt 6 Mol  $\text{H}_2$ . Nach den Kenntnissen, die wir von der Borwasserstoffchemie her besitzen, kann diese Einwirkung nur so erfolgen, daß B-H-Bindungen nach folgendem Schema in B-OH-Bindungen übergeführt werden:



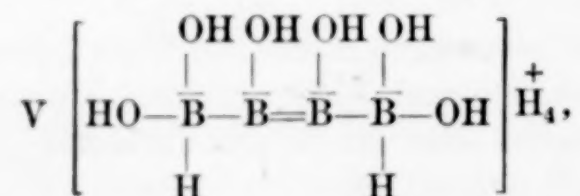
Da 6  $\text{H}_2$  entwickelt werden, werden also 6H-Atome durch OH-Gruppen ersetzt. In dem bei der Einwirkung von Wasser auf Magnesiumborid zurückbleibenden festen Rückstand liegt also die Verbindung



vor, vermischt mit  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  im Molekularverhältnis 1:2.

### 3. Über die Verbindung $\text{H}_{12}\text{B}_4\text{O}_6$

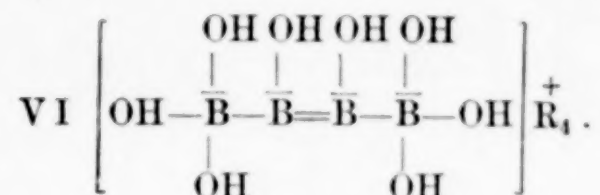
Die der Verbindung IV zugrunde liegende Säure ist die Verbindung



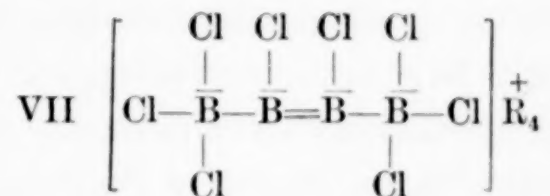
deren Zusammensetzung  $\text{H}_{12}\text{B}_4\text{O}_6$  in der Tat genau dem Borhydrat entspricht, das durch Auslaugen des Rückstandes mit Ammoniak als Ammoniumsalz gewonnen wurde. Die Verbindung enthält noch zwei



weitere H-Atome, die durch OH-Gruppen ersetzt werden können. Damit erklärt sich die beim Ansäuern der Lösung des Salzes stattfindende Entwicklung von 2 Mol  $H_2$ , die zu folgender Verbindung führt<sup>1)</sup>:



Es ist interessant, daß A. STOCK, E. WIBERG und H. MARTINI<sup>2)</sup> auf anderem Wege zu einer ganz entsprechend gebauten Verbindung gelangt sind. Behandelt man das Ammoniumsalz des Borwasserstoffs  $B_4H_{10}$  mit HCl, so werden 8 HCl verbraucht und 7  $H_2$  entwickelt:  $[B_4H_6]R_4 + 8HCl \rightarrow [B_4Cl_8]R_4 + 7H_2$ . Der entstandenen Verbindung kommt dabei, wie hier nicht näher ausgeführt sei, die Konstitutionsformel



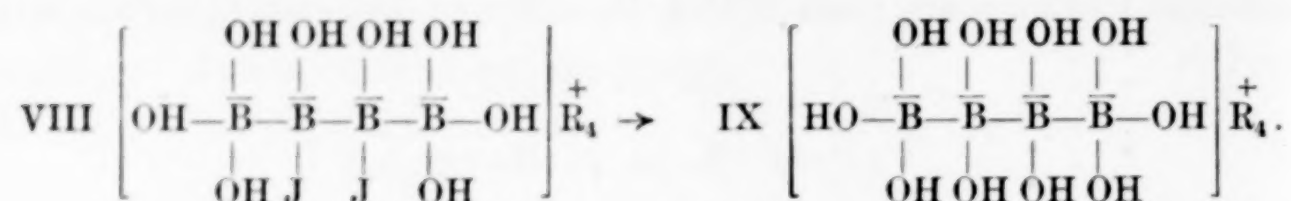
zu, die dem Typus VI genau entspricht. Durch Behandlung mit Wasser werden die Cl-Atome als HCl abgespalten und durch OH ersetzt; damit geht die Verbindung VII ganz in die Verbindung VI über. Man kann letztere also auch von der Borwasserstoffseite her gewinnen und es zeigt sich hier deutlich das Ineinandergreifen von Borhydrat- und Borhydridchemie. Auch wir haben wie TRAVERS, RAY und GUPTA die große Stabilität der Verbindung VI in wäßriger Lösung festgestellt. Selbst bei 20stündigem Erhitzen der salzsauren Lösung auf nahezu  $100^\circ$  wurde nur etwa ein Drittel der für die völlige Zersetzung der Verbindung zu Borsäure berechneten Wasserstoffmenge entwickelt, und die Lösung zeigte nach wie vor starkes Reduktionsvermögen.

Daß auch die von TRAVERS, RAY und GUPTA nach dem Ansäuern erhaltene Lösung noch reduzierte, geht aus der Entfärbung von Jod hervor. Die Tatsache, daß gerade 1 Mol  $J_2$  je Mol Verbindung aufgenommen wurde, erklärt sich zwanglos als Addition zweier Jodatome an die vorhandene Doppelbindung, wobei die addierten Jodatome

<sup>1)</sup> Die Frage, warum diese beiden H-Atome nur in saurer, nicht aber wie die übrigen 6 H-Atome auch in alkalischer oder neutraler Lösung durch OH ersetzt werden, entzieht sich vorläufig noch unserer Erkenntnis.

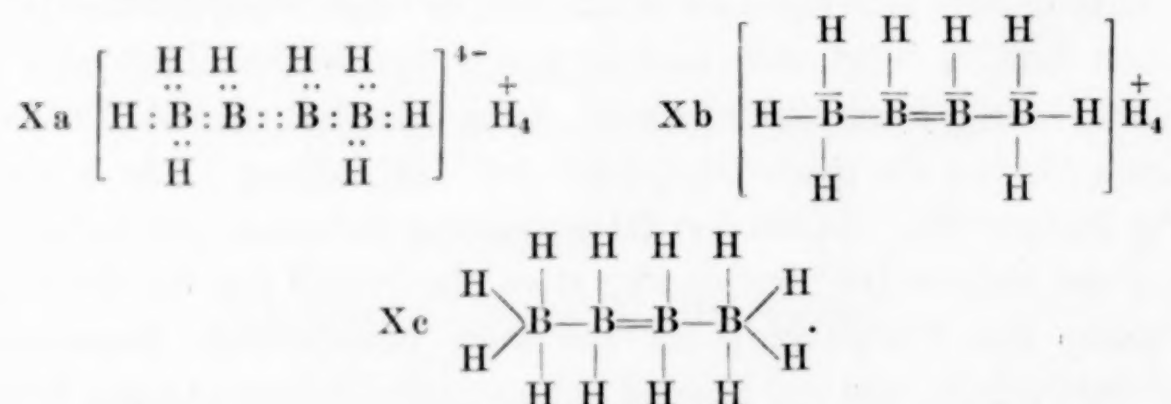
<sup>2)</sup> Noch nicht veröffentlicht.

voraussichtlich hydrolytisch wieder als HJ abgespalten und so durch OH ersetzt werden:

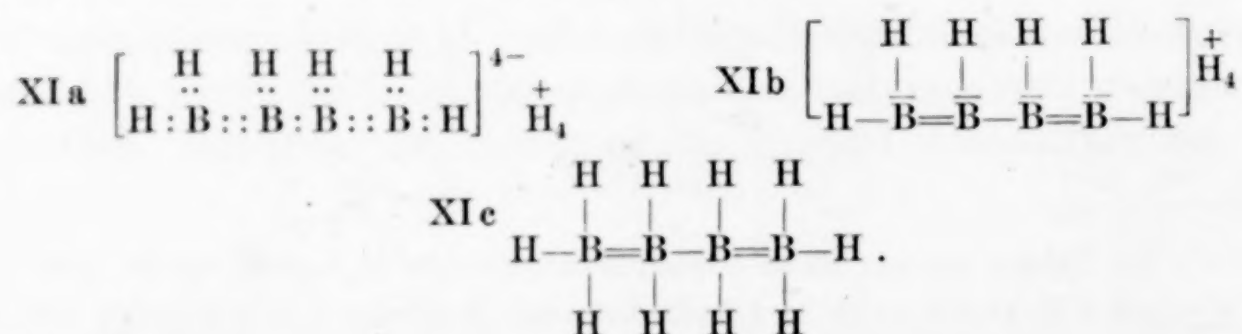


#### 4. Über die Verbindung $\text{H}_6\text{B}_2\text{O}_2$

Wir erwähnten schon oben, daß neben der Hauptreaktion der Bildung von Verbindung IV aus Verbindung III auch eine Hydrolyse der letzteren stattfinden kann. Diese Hydrolyse führt zu dem Borwasserstoff X, in dem die vier neu hinzukommenden Wasserstoffatome anders gebunden werden müssen als die acht schon vorhandenen, da keine freien Elektronenpaare mehr zur Aufnahme von Protonen vorhanden sind. Nach der vom Verfasser aufgestellten Theorie<sup>1)</sup> ordnen sie sich locker gebunden innerhalb der Elektronenhülle der  $\text{B}_4$ -Gruppierung an, da eine heteropolare Bindung nicht möglich ist. Daher kommen sie auch wie die übrigen acht Wasserstoffatome für die Koordinationszahl der Boratome in Betracht, so daß, wie die Valenzstrichformel Xc zeigt, die Zahl 4 für die beiden äußeren Boratome überschritten wird:



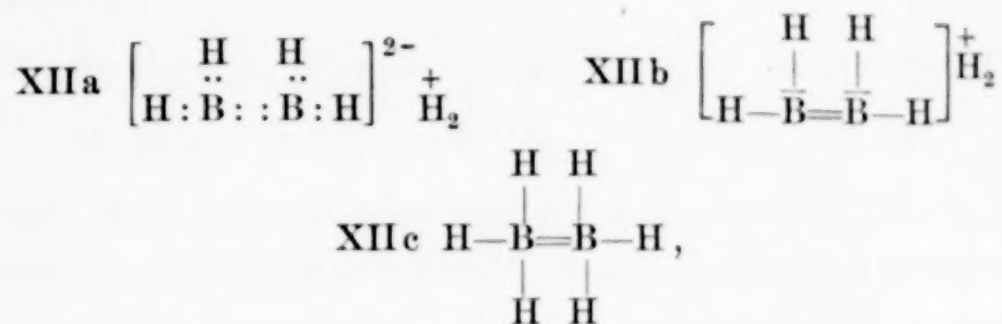
Diese müssen daher den überschüssigen Wasserstoff wieder abspalten, wobei der Borwasserstoff  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  entsteht:



<sup>1)</sup> E. WIBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. **173** (1928), 199.

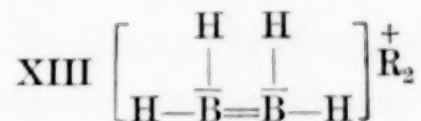


Gleichzeitig wird ein Teil des  $B_4H_{10}$  durch den bei der Wasserstoffabspaltung entstehenden naszierenden Wasserstoff zu  $B_2H_6$  hydriert:



eine Reaktion, die ja auch bei der präparativen Darstellung von  $B_2H_6$  aus  $B_4H_{10}$  stattfindet<sup>1)</sup>.

Vom  $B_2H_6$  ist bekannt, daß es in wäßriger Lösung außerordentlich rasch unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Borsäure zerfällt. Es nimmt daher nicht wunder, daß die bei der Behandlung von Magnesiumborid mit Wasser erhaltenen Lösungen außerordentlich zersetzlich sind, wenn sie vollkommen neutral sind. Durch Zugabe von Ammoniak kann man, wie TRAVERS, RAY und GUPTA festgestellt haben, die Lösung stabilisieren. Dies liegt daran, daß das dabei sich bildende Salz



gegen Wasser beständiger ist. Während im  $B_2H_6$  bei der Einwirkung von Wasser, wie die Bildung von Borsäure zeigt, alle sechs Atome durch OH-Gruppen ersetzt werden, führt die Einwirkung von Wasser auf das Salz, wie aus der Auffindung der Verbindung  $H_6B_2O_2 = B_2H_4(OH)_2$  hervorgeht, nur zum Ersatz von 2 H-Atomen:



Es ist in diesem Zusammenhang interessant, daß nach A. STOCK und E. POHLAND<sup>2)</sup> bei der Einwirkung von HCl auf das Ammoniumsalz  $[B_2H_4]R_2$  ebenfalls nur zwei H-Atome durch Cl ersetzt werden.

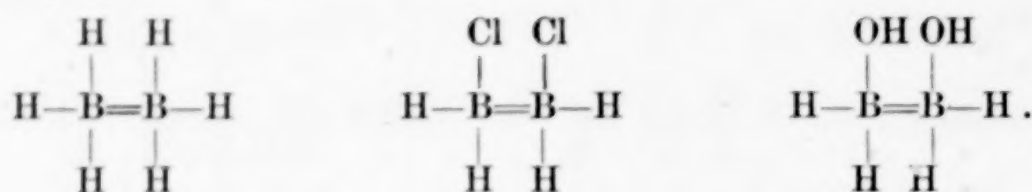
Die Verbindung  $H_6B_2O_4$  stellt also, worauf auch RAY schon hingewiesen hat<sup>3)</sup>, ein  $B_2H_6$  dar, in dem zwei H-Atome durch OH-

<sup>1)</sup> Vgl. E. WIBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. 187 (1930), 364.

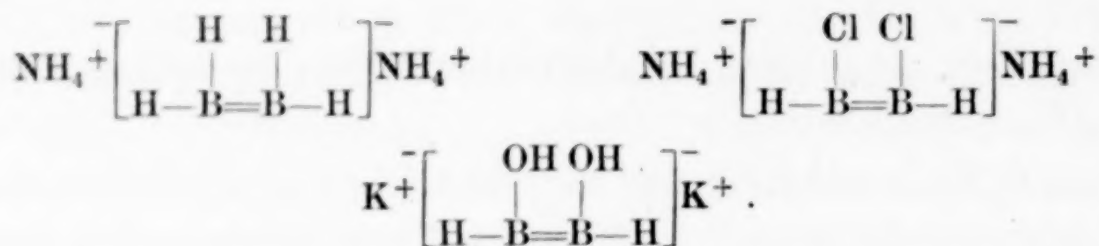
<sup>2)</sup> A. STOCK u. E. POHLAND, Ber. 59 (1926), 2214.

<sup>3)</sup> R. C. RAY, Quart. Journ. Indian chem. Soc. 1 (1924), 125.

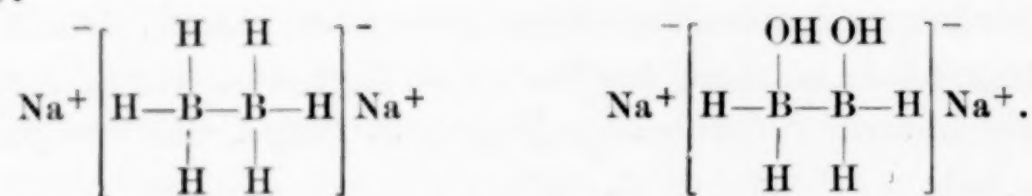
Gruppen ersetzt sind, und ist daher zu vergleichen mit der Verbindung  $B_2H_4Cl_2$ :



Alle drei Verbindungen sind zweibasische Säuren und bilden daher gleich gebaute Salze, von denen bisher die folgenden isoliert worden sind:

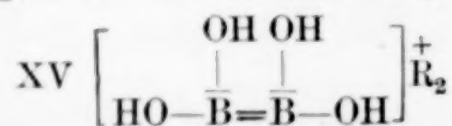


Sowohl von  $B_2H_6$  wie von  $B_2H_4(OH)_2$  sind Natriumadditionsprodukte bekannt:

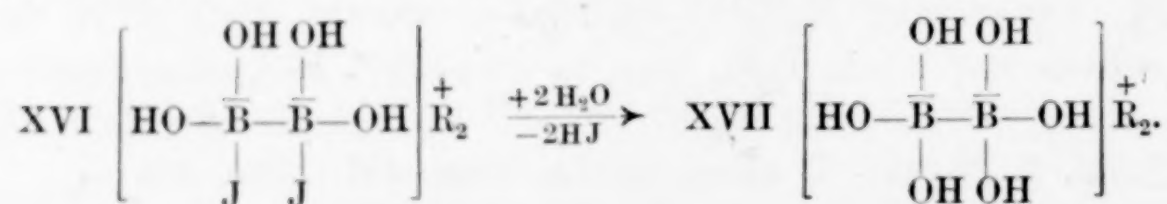


Das letztere ist ja nichts anderes als das durch Einwirkung von NaOH auf  $B_2H_6$  von A. Stock und E. Kuss<sup>1)</sup> erhaltene Hypoborat; wieder ein Beispiel für die engen Zusammenhänge zwischen der Borhydrat- und Borhydridchemie.

Das Kaliumsalz der Verbindung  $B_2H_4(OH)_2$ , das, wie schon in der Einleitung erwähnt, von Ray isoliert werden konnte, enthält (vgl. Formel XIV) noch zwei H-Atome, die durch OH-Gruppen ersetzt werden können. Daraus erklärt sich, genau wie oben bei der Verbindung V, die beim Ansäuern der Lösung stattfindende Entwicklung von 2 Mol  $H_2$ , die zur Verbindung



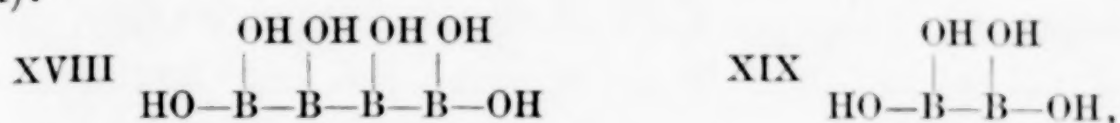
führt. Auch die Absorption von zwei Jodatomen beruht wie dort auf der Addition an die vorhandene Doppelbindung:



<sup>1)</sup> A. Stock u. E. Kuss, Ber. 47 (1914), 810.



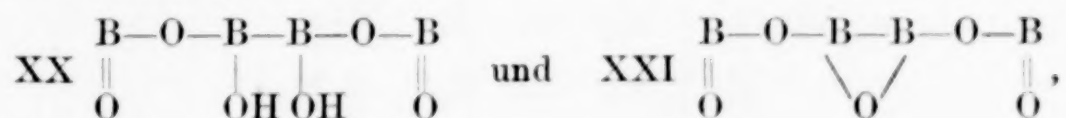
Möglicherweise entstehen auch statt der den Verbindungen IX und XVII zugrunde liegenden Säuren ihre Anhydride  $[B_4(OH)_{10}]H_4 - 4HOH = B_4(OH)_6$  (XVIII) und  $[B_2(OH)_6]H_2 - 2HOH = B_2(OH)_4$  (XIX):



wobei dahingestellt sei, ob eine Umwandlung dieser Art erst zum Schluß oder teilweise bereits an einer früheren Stelle der Reaktionsfolge (etwa bei VI) stattfindet. Eine Entscheidung über alle diese Fragen kann nur das Experiment bringen, etwa durch Isolierung der in den verschiedenen Reaktionslösungen enthaltenen Verbindungen als Kaliumsalze, so wie dies im Falle der Verbindung  $H_6B_2O_2$  geschehen ist.

### 5. Über die Borsuboxyde

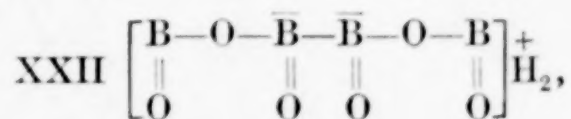
Die durch Erhitzen aus den Verbindungen  $H_6B_2O_2$  und  $H_{12}B_4O_6$  entstehenden Verbindungen  $B_2O_2$ ,  $H_2B_4O_6$  und  $B_4O_5$  sind, wie schon erwähnt, von TRAVERS, RAY und GUPTA zum Teil recht falsch formuliert worden. Die Anwendung der Elektronenvalenzlehre sowie die Berücksichtigung der Entstehungsweise und der Eigenschaften zeigt, daß die Annahme einer  $B_4$ -Kette in der Verbindung  $H_2B_4O_6$  und ihrem Anhydrid  $B_4O_5$  ganz unmöglich ist, daß diesen Verbindungen vielmehr die Formeln XX und XXI zukommen, nach denen sie nur eine B-B-Bindung enthalten:



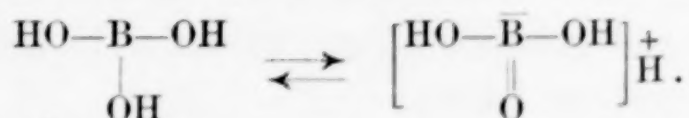
in Übereinstimmung damit, daß sie leicht unter Aufnahme eines Sauerstoffatoms in Boroxyd übergehen:



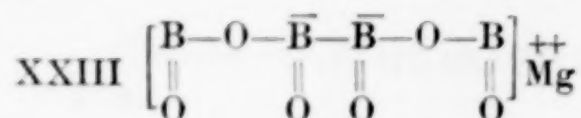
Die Salze der Verbindung XX leiten sich von einer Aciform XXII ab:



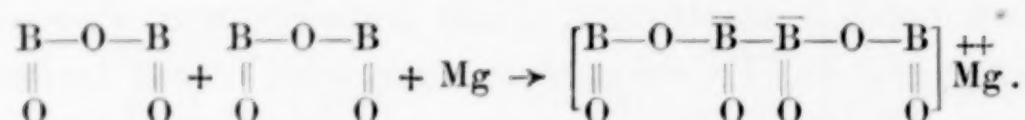
genau wie sich die Salze der Borsäure von einer Aciform ableiten:



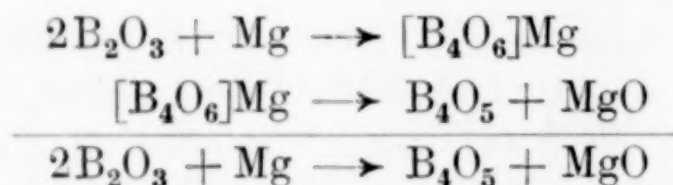
Daß in der Verbindung  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_6$  wirklich Sauerstoffbrücken zwischen den Boratomen vorhanden sind, geht schon daraus hervor, daß das Magnesiumsalz



auch durch Einwirkung von Mg auf überschüssiges  $\text{B}_2\text{O}_3$  erhalten werden kann, in dem ja diese Sauerstoffbrücken vorgebildet sind:

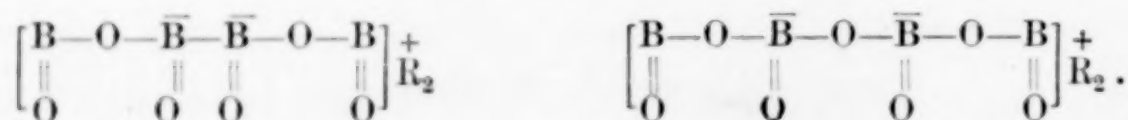


Die Bildung des Magnesiumsalzes XXIII bei der Einwirkung von Mg auf  $\text{B}_2\text{O}_3$  ist, was bisher auch noch nicht erkannt worden ist, besonders deshalb von Interesse, weil in dieser Verbindung die erste Stufe zur Magnesiumboridbildung vorliegt, indem in ihr ja die erste B-B-Bindung entstanden und damit der erste Schritt zur Bildung der im Magnesiumborid vorliegenden  $\text{B}_4$ -Kette getan ist. Da das Magnesiumsalz beim Erhitzen MgO abspaltet und das Oxyd XXI bildet, haben wir in diesem  $\text{B}_4\text{O}_5$  die zweite Zwischenstufe der Magnesiumboridbildung vor uns. Das erste von den sechs Molekülen MgO, die bis zur  $\text{Mg}_6\text{B}_4$ -Bildung insgesamt gebildet werden müssen:  $2\text{B}_2\text{O}_3 + 12\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}_6\text{B}_4 + 6\text{MgO}$ , ist entstanden, und die Reaktion bis dahin wird durch die Gleichungen



wiedergegeben. Es wäre von Interesse, auch alle übrigen Zwischenstufen bis zum  $\text{Mg}_6\text{B}_4$  hin abzufangen.

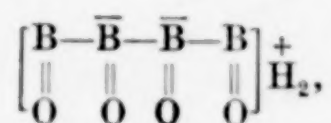
Durch die neuen Formeln wird der nahe Zusammenhang zwischen den „Tetraboriten“  $\text{R}_2\text{B}_4\text{O}_6$  und den Tetraboraten  $\text{R}_2\text{B}_4\text{O}_7$  aufgedeckt:



In den Tetraboraten ist die zersetzliche B-B-Bindung der Tetraborite durch Vermittlung eines Sauerstoffatoms stabilisiert.

Die entsprechend gebaute Säure, in der alle Brückensauerstoffatome der Tetraborsäure fehlen:





entspräche der wasserfreien Aciform der Verbindung XVIII. Es wäre wichtig, diese Verbindung gegebenenfalls aus der durch Säurezusatz zersetzten und mit Jod behandelten  $\text{H}_{12}\text{B}_4\text{O}_6$ -Lösung als Salz zu isolieren und damit das interessante Gebiet der Borite um eine weitere Verbindung zu bereichern.

**Karlsruhe,** *Chemisches Institut der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 23. April 1930.

## Über Raumerfüllungszahlen kristallisierter Salze

Von W. HERZ

Wie von RICHARD LORENZ und mir<sup>1)</sup> nachgewiesen worden ist, läßt sich die Raumerfüllung durch die Theorie von CLAUSIUS-MOSOTTI mit einer gewissen Annäherung richtig darstellen. Nach RICHARD LORENZ<sup>2)</sup> beträgt die Raumerfüllung (im Sinne der übereinstimmenden Zustände) beim absoluten Nullpunkte  $\psi_0$  0,4668, während nach

$$\psi_0 = \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}$$

( $n_0$  Brechungsquotient für die *D*-Linie beim absoluten Nullpunkte) meist etwas kleinere Werte (durchschnittlich 0,33) gefunden werden.

Die früheren Untersuchungen in dieser Hinsicht bezogen sich wesentlich auf den flüssigen Aggregatzustand, und ich möchte im nachfolgenden auch einige entsprechende Angaben über feste (kristallisierte) Stoffe machen. Wegen der Kompliziertheit der Lichtbrechung in anisotropen Gebilden habe ich mich auf reguläre Kristalle beschränkt.

In den Physikalisch-Chemischen Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL sind eine ganze Zahl von geeigneten Brechungsquotienten mitgeteilt. In manchen Fällen ist dabei als Bestimmungstemperatur 18° C angeführt; gewöhnlich aber fehlt die Temperaturangabe, doch ist anzunehmen, daß sich die Werte stets auf Zimmertemperatur — also ebenfalls rund 18° C — beziehen. Eine Reduktion dieser Brechungsquotienten auf den absoluten Nullpunkt mit Hilfe der Nullpunktsdichten habe ich nicht vorgenommen, erstens weil die früher von mir berechneten Nullpunktsdichten sich streng nicht auf den kristallisierten Zustand beziehen und zweitens vor allem deswegen, weil man — auch besonders im Hinblick auf Erfahrungen von W. BILTZ über raumchemische Beziehungen — bei den festen Körpern annähert statt mit den Nullpunktsdichten mit den Dichten bei gewöhnlicher Temperatur rechnen kann.

<sup>1)</sup> R. LORENZ u. W. HERZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **127** (1923), 205; **132** (1923), 35; W. HERZ, ebenda **182** (1929), 173.

<sup>2)</sup> R. LORENZ, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, Leipzig 1922, S. 102.



Wie die nachstehende Tabelle zeigt, wo unter  $n$  die Brechungsquotienten und unter  $\psi$  die Raumerfüllungszahlen stehen, finden wir für letztere bei zahlreichen kristallisierten Salzen Werte, die den früher gefundenen Zahlen in der Nähe von 0,33 ungefähr entsprechen.

	$n$	$\psi$		$n$	$\psi$
NaCl	1,51601	0,302	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,7820	0,418
KCl	1,49036	0,289	Na-Al-Alaun	1,43884	0,263
KBr	1,5593	0,323	K-Al- „	1,4549	0,271
KJ	1,6666	0,372	NH <sub>4</sub> -Al- „	1,4624	0,275
NH <sub>4</sub> Cl	1,6422	0,361	Rb-Al- „	1,45660	0,272
NH <sub>4</sub> J	1,7031	0,388	Cs-Al- „	1,45856	0,273
RbCl	1,4928	0,291	K-Cr- „	1,48137	0,285
RbBr	1,5533	0,320	Rb-Cr- „	1,48151	0,287
RbJ	1,6262	0,354	Cs-Cr- „	1,48100	0,285
CaF <sub>2</sub>	1,43383	0,260	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	1,5147	0,301
NaClO <sub>3</sub>	1,51510	0,302	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,765	0,413
NaBrO <sub>3</sub>	1,5943	0,339	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,7155	0,393
Mg(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	1,5139	0,301	Kalkgranat	1,7438	0,405
Zn(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	1,5452	0,316	Analcim	1,4881	0,288
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,5665	0,326	Pollux	1,5247	0,306
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,5712	0,329	Sodalith	1,4858	0,287

Ich könnte noch mehr Salze anführen, bei denen die Raumerfüllungszahlen sich in ähnlicher Höhe halten und die mit dem anfangs erwähnten Verhalten flüssiger Substanzen übereinstimmen. Nur ganz vereinzelt habe ich bei Salzen höhere Werte erhalten:

	$n$	$\psi$
AgCl	2,0622	0,520
AgBr	2,2536	0,576
AgJ	2,1816	0,556

Wenn man berücksichtigt, daß nach RICHARD LORENZ der beste Mittelwert für die Raumerfüllungszahl 0,4668 beträgt, wird man auch die letzten Zahlen als brauchbar bezeichnen.

<sup>1)</sup> + 6H<sub>2</sub>O.

**Breslau**, Universität, Physikalisch-chemische Abteilung, den 26. April 1930.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. April 1930

## Siedepunkte und Dampfdruckformeln bei organischen Verbindungen

Von W. HERZ

Nachdem RICHARD LORENZ<sup>1)</sup> vor kurzem darauf hingewiesen hat, daß sich die zu gleichen Drucken gehörigen Siedepunkte  $T_1$  und  $T_2$  zweier Stoffe wie die in ihren Dampfdruckformeln auftretenden Konstanten  $A_1$  und  $A_2$  verhalten, wurde von R. LORENZ und mir<sup>2)</sup> die Brauchbarkeit der Beziehung

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (1)$$

für Salze und Metalle erwiesen, indem wir für die zu gleichen Drucken gehörigen Temperaturen die normalen Siedepunkte einsetzten.

Voraussetzung für die Gleichheit der beiden obigen Quotienten ist erstens, daß sich die Dampfspannungskurve durch die Formel

$$\log p = -\frac{A}{T} + C \quad (2)$$

mit ausreichender Genauigkeit darstellen läßt, und zweitens, daß die Werte für die Größe  $C$  nicht erheblich differieren<sup>3)</sup>.

Da R. LORENZ und ich mit Erfolg die Formel (1) bei anorganischen Stoffen verwendet haben, lag es nahe, ihre Richtigkeit auch bei organischen Substanzen zu prüfen.

Über die Siedepunkte und Dampfdrucke organischer Verbindungen liegt ein großes Tatsachenmaterial vor, und die im nachfolgenden benutzten Daten entstammen den Physikalisch-Chemischen Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL.

Hinsichtlich der von mir berechneten Dampfdruckformeln sei bemerkt, daß Formel (2) nur über ein begrenztes Temperaturbereich mit annähernder Exaktheit als ausreichend angesehen werden kann. Sollen die Dampfdrucke über ein größeres Intervall richtig wieder-

<sup>1)</sup> R. LORENZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **179** (1929), 293.

<sup>2)</sup> R. LORENZ u. W. HERZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **186** (1930), 165.

<sup>3)</sup> Vgl. außerdem dazu die Bemerkung von J. A. M. VAN LIEMPT, Z. anorg. u. allg. Chem. **189** (1930), 287 und F. A. HENGLEIN, Z. Elektrochem. **26** (1920), 432.



gegeben werden, so braucht man ausführlichere Formeln mit mehr Konstanten. Die von mir berechneten  $A$ - und  $C$ -Werte gelten bei den organischen Verbindungen für Temperaturen vom Siedepunkte an abwärts für etwa  $100^{\circ}$ , und die damit innerhalb dieses Gebietes berechenbaren Dampfdrucke zeigen gegenüber den gefundenen keine in Betracht kommenden Unterschiede.

In der Tabelle meiner Dampfdruckformelberechnungen stehen zuerst die Namen der Verbindungen, dann folgen die Siedepunkte  $T_s$ , die  $A$ - und die  $C$ -Werte. Als Vergleichsstoff habe ich in allen Fällen Heptan gewählt, und unter I sind die Quotienten  $T_{s_1} : T_{s_2}$  und unter II  $A_1 : A_2$  angeführt, wobei sich  $T_{s_2}$  und  $A_2$  auf Heptan beziehen.

	$T_s$	$A$	$C$	I	II
Hexan . . . . .	342,05	1658,7	7,7289	0,920	0,883
Heptan . . . . .	371,6	1877,9	7,9326	—	—
Okta . . . . .	399,0	2019,1	7,9406	1,075	1,074
Diisobutyl . . . . .	382,35	1927,8	7,9210	1,029	1,026
Cyclohexan . . . . .	354,0	1724,8	7,7534	0,953	0,918
Äthylen . . . . .	169,2	779,4	7,4872	0,455	0,415
Hexylen . . . . .	341,2	1631,5	7,6929	0,918	0,869
Acetylen . . . . .	189,1	1099,1	8,6929	0,509	0,585
Benzol . . . . .	353,7	1753,0	7,8405	0,951	0,933
Toluol . . . . .	383,6	1903,0	7,8417	1,032	1,013
Diphenyl . . . . .	528,15	2759,9	8,1067	1,421	1,470
Naphthalin . . . . .	490,9	2442,9	7,8535	1,321	1,301
Campher . . . . .	482,3	2433,0	7,9365	1,298	1,295
Methylmonosilan . . . . .	216,3	953,9	7,2909	0,582	0,508
Bormethyl . . . . .	253,0	1173,5	7,5185	0,681	0,625
Äthylchlorid . . . . .	286,3	1363,4	7,6485	0,770	0,726
Äthylenbromid . . . . .	404,0	1921,5	7,6266	1,087	1,023
Kohlenstofftetrachlorid . . . . .	350,0	1707,5	7,7696	0,942	0,909
Siliciumtetrachlorid . . . . .	330,0	1569,2	7,6361	0,888	0,836
Fluorbenzol . . . . .	358,2	1790,3	7,8736	0,964	0,953
Chlorbenzol . . . . .	405,2	2007,5	7,8363	1,090	1,069
Jodbenzol . . . . .	458,75	2336,9	7,9418	1,234	1,244
Bromnaphthalin . . . . .	554,0	2807,6	7,9520	1,491	1,496
Methyläther . . . . .	249,5	1136,2	7,4328	0,671	0,605
Äthyläther . . . . .	307,8	1539,9	7,8810	0,828	0,820
Methylalkohol . . . . .	337,9	2009,7	8,8275	0,909	1,070
Äthylalkohol . . . . .	351,5	2197,5	9,1312	0,946	1,170
Propylalkohol . . . . .	370,4	2436,0	9,4532	0,997	1,297
Carbolsäure . . . . .	454,6	2573,2	8,5410	1,223	1,370
p-Kresol . . . . .	474,3	2830,1	8,8482	1,276	1,507
Benzaldehyd . . . . .	451,5	2330,8	8,0430	1,215	1,241
Aceton . . . . .	329,3	1661,5	7,9213	0,886	0,885
Acetophenon . . . . .	474,7	2543,1	8,2382	1,277	1,354
Benzophenon . . . . .	578,6	3067,8	8,1830	1,557	1,634
Ameisensäure . . . . .	374,2	1899,2	7,9711	1,007	1,011
Essigsäure . . . . .	391,3	2109,4	8,2653	1,053	1,123
Propionsäure . . . . .	414,25	2429,7	8,7557	1,115	1,294
n-Buttersäure . . . . .	435,6	2690,7	9,0412	1,172	1,433
Benzoessäure . . . . .	522,2	3377,8	9,3490	1,405	1,799
Benzoylchlorid . . . . .	470,3	2465,8	8,1239	1,266	1,313

	$T_s$	$A$	$C$	I	II
Äthylformiat . . . . .	327,25	1672,9	7,9834	0,881	0,891
Methylbutyrat . . . . .	375,5	2008,5	8,2150	1,010	1,070
Methylsalicylat . . . . .	496,5	2542,0	8,0042	1,336	1,354
Anilin . . . . .	457,1	2470,9	8,2862	1,230	1,316
o-Toluidin . . . . .	472,9	2565,9	8,3055	1,273	1,366
Chinolin . . . . .	511,2	2598,9	7,9711	1,376	1,384

Ein Vergleich der Kolumnen I und II lehrt, daß bei allen Klassen von organischen Verbindungen die Forderung der Anfangsgleichung innerhalb einer gewissen Annäherung erfüllt ist.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß die Ähnlichkeit in der Zahlengröße der Konstanten  $C$  der Dampfdruckformel meist überraschend groß ist.

**Breslau,** Universität, Physikalisch-chemische Abteilung, den 26. April 1930.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. April 1930.



## Über die Zwischensubstanz des Bleis und ihren Einfluß auf das Bleikorn

Von G. TAMMANN und K. L. DREYER

Mit einer Figur im Text

Die Zug- und Biegefestigkeit des Bleis nimmt wie bei anderen Metallen mit abnehmender Korngröße zu.

M. v. SCHWARZ<sup>1)</sup> fand, daß sehr reines Blei (99,9% Pb) bei 200° sehr grobkörnig wurde, und F. BRENTHEL<sup>2)</sup> beobachtete im reinen Parkesblei ein viel gröberes Korn als im Pattinsonblei, welches mehr Beimengungen enthält als das Parkesblei. Nach B. GARRE und A. MÜLLER<sup>3)</sup> verkleinern Zusätze von Fremdmetallen das Korn des Gußgefüges.

Es ist bekannt, daß Beimengungen, die sich während der Korngrenzenverschiebung ausscheiden, dahin wirken, daß die Korngrenzenverschiebung sehr verlangsamt wird und dadurch das Korn klein bleibt. Es ist zu vermuten, daß der Gehalt an Beimengungen den Unterschied der Korngröße des Parkesbleis und Pattinsonbleis bedingt. Es ist aber nicht bekannt, welche Beimengungen die Kornvergrößerung unterdrücken.

Um hierüber Näheres zu erfahren, wurden Bleiprobe untersucht, welche uns von Herrn Fr. BRENTHEL, Halsbrücke, in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt waren.

Bei der Bestimmung flüchtiger Beimengungen in vier Bleisorten nach einem früher beschriebenen Verfahren<sup>4)</sup> wurden folgende gefunden. Die Destillation wurde mit je 20 g ausgeführt und dauerte 2 Stunden bei 600° und 0,001 mm Druck. Im Destillationsrohr herrschte ein genau bekanntes Temperaturgefälle, so daß die an verschiedenen Stellen des Rohrs sich kondensierenden Ringe an ihrer Lage im Rohr erkannt werden konnten.

<sup>1)</sup> M. v. SCHWARZ, Korrosion und Metallschutz, 4. Jahrg. (1928), 1.

<sup>2)</sup> F. BRENTHEL, Z. f. Metallk. Jan. 1930, S. 23.

<sup>3)</sup> B. GARRE u. A. MÜLLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 120.

<sup>4)</sup> G. TAMMANN u. K. L. DREYER, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 53.

Im Blei von KAHLBAUM: keine flüchtigen Beimengungen.

Im Parkesblei (rein): Spur Zn ( $< 0,01\%$ ).

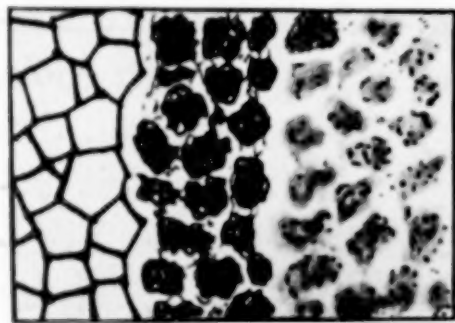
Im Parkesblei (weniger rein): Spur Zn; Spur Cd; etwa  $0,01\%$  Bi.

Im Pattinsonblei: Kein Zn; kein Cd; etwa  $0,02\%$  Blei u.  $0,02\%$  Sb.

Zur Erkennung der Beimengungen, die schwerer flüchtig sind als Blei, empfiehlt sich als Reagens Eisessig, dem man einige Tropfen einer  $6\%$ igen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung zusetzt.

In dieser Flüssigkeit lösen sich sehr dünne Bleiplättchen ( $0,04\text{ mm}$ ) in etwa 24 Stunden, dickere in mehreren Tagen ohne Gasentwicklung.

Man beobachtet während des Lösungsvorgangs unter dem Mikroskop folgendes. Zunächst tritt durch Kornfelderätzung die körnige Struktur des Bleiblechs hervor, die sich gleich nach dem Walzen gebildet hat. Dann entstehen an den Korngrenzen Rillen. Enthält das Blei merkliche Mengen von Kupfer ( $> 0,02\%$ ), so erhält die Oberfläche des Plättchens nach einigen Stunden einen rötlichen Schimmer, da das Blei schneller gelöst wird und das Kupfer sich an der obersten Schicht anreichert. Bei stärkerer Vergrößerung erkennt man rote Kriställchen und Flitter, welche im Blei gleichmäßig verteilt waren.



a b c  
20fache Vergrößerung

Fig. 1

Wenn nur noch fein verteiltes Blei neben dem Kupfer vorhanden ist, so sind die ursprünglichen Kristallite (Fig. 1a) zu abgerundeten Anhäufungen geschrumpft (Fig. 1b). Fügt man nun einige Tropfen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung hinzu, so löst sich auch das Kupfer, und es hinterbleibt ein helles Häutchen, dessen Struktur in Fig. 1c wiedergegeben ist. Die dunklen Partikeln in dem hellen Rückstand bestehen aus metallischen Beimengungen, vornehmlich

Eisen, das in Eisessig- $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung ungelöst bleibt. Ersetzt man die über dem Rückstand befindliche Lösung vorsichtig durch verdünntes  $\text{HCl}$ , so löst sich auch das Eisen, und die Menge des hellen Rückstands nimmt ab, indem alle Metalloxyde in Lösung gehen. Der in Salzsäure unlösliche, sehr geringe Rest besteht wahrscheinlich aus Silikaten.

Kahlbaumblei (Plättchen von  $0,04\text{ mm}$  Dicke) hinterließ nach dem Auflösen ein weißes, zum Teil zusammenhängendes Häutchen. Metallische Beimengungen, wie Kupfer und Eisen, waren also in dem Kahlbaumblei nicht enthalten.



Handelsblei hinterließ ein gelblich gefärbtes Häutchen, das von dunklen metallischen Partikeln oder Streifen, die der Walzrichtung folgten, durchsetzt war.

Das Parkesblei zeigte bei 20° ein ziemlich großes Korn (50 bis 80 pro Quadratmillimeter). Die reinere Probe gab ein helles Rückstandshäutchen mit nur wenigen dunklen Partikeln, während das Rückstandshäutchen des weniger reinen Parkesbleis mehr dunkle Partikelchen enthielt.

Anders verhielt sich ein Plättchen aus dem Pattinsonblei, welches bei 20° ein kleineres Korn zeigte als das Parkesblei (200 pro Quadratmillimeter). Nach einigen Stunden bedeckte es sich mit einer rötlichen, also Cu-haltigen Haut. Die Kupferpartikelchen waren sehr gleichmäßig über die ganze Oberfläche verteilt, waren also zuvor größtenteils in dem Blei gelöst. Nachdem alles Kupfer in Lösung gegangen war, hinterblieb ein helles Häutchen mit regellos eingelagerten dunklen Partikeln, die sich in verdünntem HCl lösten, also wahrscheinlich aus Eisen bestanden.

Nach dem Erhitzen auf 300° bestanden die Plättchen des Parkesbleis aus sehr großen Kristalliten (5—10 pro Quadratmillimeter), während die Plättchen des Pattinsonbleis sehr viel kleinere Körnchen enthielten (100—150 pro Quadratmillimeter).

Die Plättchen des Parkesbleis hinterließen nach dem Lösen weißliche Schollen, von denen jede einem Kristalliten entsprach. Ganz anders war der Rückstand eines Plättchens des Pattinsonbleis. Das Häutchen schimmert rötlich, besonders an den ursprünglichen Korngrenzen, an denen Kupfer ausgeschieden war, und das Häutchen hatte einen sehr viel festeren Zusammenhang als das aus dem Parkesblei stammende.

Der Unterschied zwischen dem grobkörnigen Parkesblei und dem feinkörnigen Pattinsonblei ist also auf einen Kupfergehalt des letzteren zurückzuführen.

Dementsprechend müßte durch Zusatz von Kupfer zum Parkesblei ein feinkörniges, dem Pattinsonblei ähnliches, herstellbar sein. Das wird durch folgende Versuche bestätigt.

In dem reineren Parkesblei wurden bei 700° 0,2 % Cu-Feilicht gelöst. Nach dem Walzen bei 20° zeigten solche Plättchen ein feines Korn (200 pro Quadratmillimeter). Nach dem Auflösen des Bleis fanden sich im Rückstandshäutchen Kupferstreifen parallel der Walzrichtung gelagert. Das Kupfer hatte sich also während der Abkühlung

an den Korngrenzen ausgeschieden und war dann durch das Walzen gestreckt worden.

Nach dem Erhitzen auf  $300^{\circ}$  hatte sich das Korn nur sehr wenig vergrößert (150 pro Quadratmillimeter). Das Kupfer fand sich größtenteils an den Korngrenzen.

Auch ein viel geringerer Zusatz von Kupfer (0,04% Cu) zu dem Parkesblei bewirkt schon ein kleines Korn. Nach dem Abschrecken der Schmelze mit 0,04% Cu und Herstellung eines Walzplättchens bei  $20^{\circ}$  hatte das Plättchen ein gleichmäßig kleines Korn (200 pro Quadratmillimeter). Beim Erhitzen auf  $300^{\circ}$  nahm die Korngröße nur wenig zu (120 pro Quadratmillimeter).

Kühlt man aber die Schmelze mit 0,04% Cu langsam ab und stellt ein Walzplättchen bei  $20^{\circ}$  her, so bildet sich ein sehr ungleichmäßiges Korn, welches nach dem Erhitzen auf  $300^{\circ}$  noch ungleichmäßiger wird.

Bei der langsamen Kühlung hat sich das Kupfer an verschiedenen Stellen in verschiedener Menge abgeschieden. An einzelnen Stellen mögen die Cu-Pb-Mischkristalle gesättigt sein, an anderen übersättigt. Daher wird das Kornwachstum durch Ausscheidung von Kupfer in verschiedener Weise behindert.

Um ein Blei von kleiner Korngröße zu erhalten, braucht man demselben wohl nur 0,1% Kupfer in flüssigem Zustande zuzusetzen.

**Göttingen**, *Institut für physikalische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. April 1930



## Die Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung bei der primären und der sekundären Rekristallisation des Aluminiums

Von G. TAMMANN und K. L. DREYER

Mit 3 Figuren im Text

Erhitzt man ein Metallplättchen von hohem Walzgrade, so entsteht in ihm ein neues kleines Korn, welches sich mit der Zeit vergrößert. Die Geschwindigkeit der hierbei stattfindenden Korngrenzenverschiebung ändert sich bei unveränderlicher Temperatur auf einer unsymmetrischen Hyperbel, und schon nach dem Verlauf einer Stunde wachsen die Körner nur noch außerordentlich langsam. Das gilt für die sog. primäre Rekristallisation.

Reckt man ein primär rekristallisiertes Plättchen um höchstens 10% seiner Länge und erhitzt es wieder auf dieselbe Temperatur, so bilden sich besonders beim Aluminium Riesenkörner aus.

Von R. KARNOP und G. SACHS ist kürzlich<sup>1)</sup> gezeigt, daß die Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung bei dieser sekundären Rekristallisation eine stationäre sein kann, daß also in gleichen Zeiten gleiche Strecken von der Korngrenze zurückgelegt werden.

Dieses Resultat scheint der schnellen Abnahme der Korngrenzenverschiebung bei der ersten Rekristallisation zu widersprechen. Daher war es erwünscht, an demselben Material die Geschwindigkeit sowohl der primären als auch die der sekundären Korngrenzenverschiebung zu bestimmen.

Vom Standpunkte der Theorie der Korngrenzenverschiebung<sup>2)</sup> ist das Resultat von R. KARNOP und G. SACHS durchaus verständlich. Denn bei der ersten Rekristallisation scheiden sich während der Korngrenzenverschiebung Beimengungen aus den Kristalliten aus, welche als zusammenhängende Häute die Korngrenzenverschiebung schließlich zum Stillstand bringen.

<sup>1)</sup> R. KARNOP u. G. SACHS, Z. Physik **60** (1930), 475.

<sup>2)</sup> G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **185** (1929), 24.

Bei der zweiten Rekristallisation dagegen sind diese Beimengungen schon ausgeschieden und daher die Kristallite schon freier von denjenigen Beimengungen, welche die Korngrenzenverschiebung behindern.

Beim Aluminium ist das Korn nach der sekundären Rekristallisation besonders groß, größer als bei andern Metallen, woraus zu schließen ist, daß sich bei seiner Korngrenzenverschiebung besonders schwierig zusammenhängende Häute bilden.

#### Isothermes Kornwachstum bei der primären Rekristallisation

Aus einem Aluminiumgußstück (99,5% Al) wurden vierkantige Stäbchen gesägt, diese wurden um 80% gewalzt, die Plättchen bei  $600^{\circ} \pm 3^{\circ}$  verschiedene Zeiten  $z$  geglüht, in Wasser abgeschreckt, mit HF und HCl geätzt und durch Auszählen unter dem Mikroskop die mittlere Kornzahl  $n$  pro Quadratmillimeter ermittelt. Es wurden so die in der Tabelle 1 angegebenen Werte gefunden.

Tabelle 1

Al (99,5%) 80% gewalzt und bei  $600^{\circ} \pm 3^{\circ}$  geglüht  
 $k = 80$ ;  $b = 34$

$z$ Minuten	1	2	5	10	15	20	30	45	60	120
$n$ gefunden	120	75	50	42	38	35	35	33	32	32
$n$ berechnet	114	74	50	42	39	38	36,6	36	35	34,6
$a \cdot 10^3$ mm pro Minute	18,5	8,9	2,5	0,83	0,45	0,25	0,11	0,051	0,030	0,0076

Man ersieht aus der Tabelle, daß die Kornzahl  $n$  nach etwa einer Stunde praktisch nicht mehr abnimmt.

Zur Berechnung der mittleren linearen Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung  $a$  aus  $n$  und  $z$  wurde wie früher<sup>1)</sup> verfahren. Aus der Gleichung

$$a = \frac{k \cdot \pi}{2 \sqrt{z} \cdot \sqrt{(\pi \cdot n \cdot z)^3}}$$

wurden die in der Tabelle angegebenen Werte von  $a$  berechnet.

Man sieht, daß die mittlere lineare Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung mit der Zeit sehr stark abnimmt. Die primäre Rekristallisation von Aluminium verläuft also ganz analog der von andern Metallen (Pb; Ag; Zn)<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> G. TAMMANN u. W. CRONE, Z. anorg. u. allg. Chem. **187** (1930), 297.

<sup>2)</sup> G. TAMMANN u. W. CRONE, l. c.



### Das Kornwachstum bei der sekundären Rekristallisation

Unterwirft man ein primär rekristallisiertes Al-Plättchen einer geringen Deformation und erhitzt wieder, so entsteht bekanntlich ein sehr viel größeres Korn.

R. KARNOP und G. SACHS<sup>1)</sup> untersuchten die Geschwindigkeit der Verschiebung der Korngrenze einzelner Kristallite in Al-Flachstäben, die bei 500° 0,5 Stunden geglüht, dann um etwa 9% Querschnittsverminderung gedehnt und bei 370° verschiedene Zeiten lang geglüht wurden. Sie fanden, daß die Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung eines neuen großen Kornes in der feinkörnigen Grundmasse nach verschiedenen Richtungen sehr verschieden war, und daß nur die maximale Geschwindigkeit von der Zeit unabhängig war. Die maximalen Geschwindigkeiten betrugen für drei Kristallite in der Mitte der Stäbe:

bei 370° 0,045; 0,055 und 0,047 mm pro Minute.

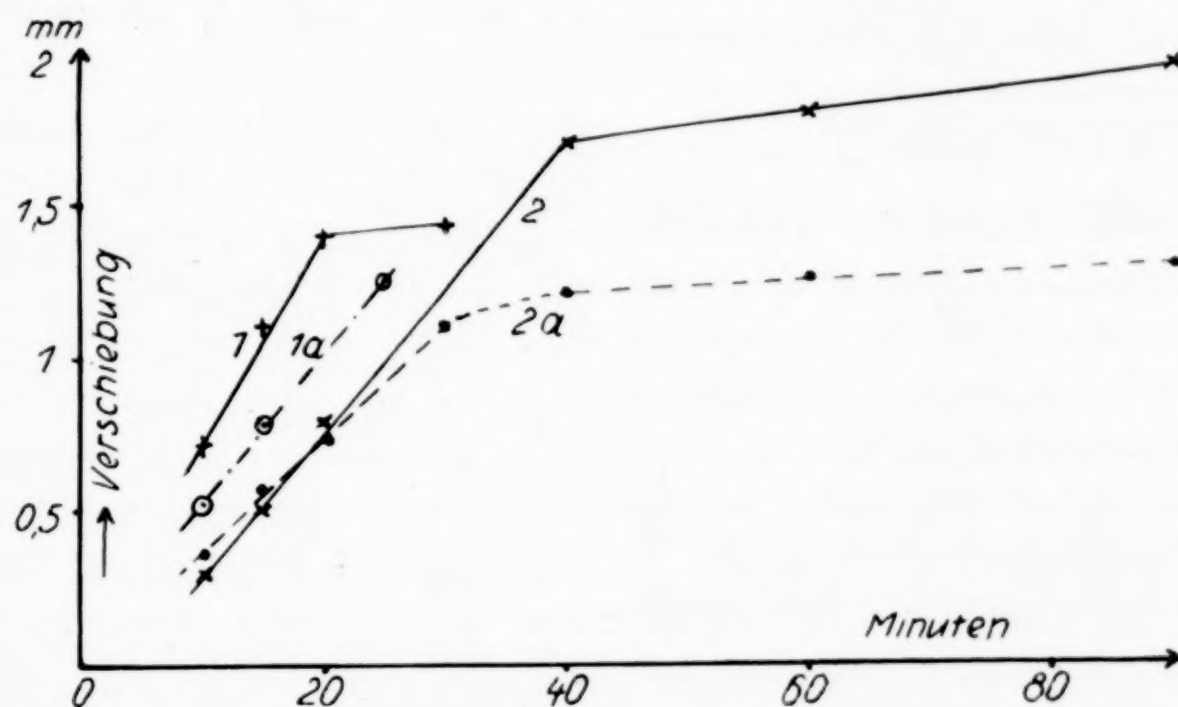


Fig. 1. Korngrenzenverschiebung

Diese Versuche wurden wiederholt an zwei Proben mit verschiedenem Aluminiumgehalt (99,9% und 99,5% Al), welche um 80% gewalzt, 2 Stunden bei 400° geglüht, darauf um 5% ihrer Länge gedehnt und bei 500°  $\pm$  2° verschiedene Zeiten lang erhitzt wurden. Um ein großes Korn zu erhalten, mußte man auf 500° erhitzen, da bei dieser Vorbehandlung bei 5stündigem Erhitzen auf 370° sich noch kein Großkorn gebildet hatte. Auch hier wuchsen die neuen großen Körner nicht nach allen Seiten mit gleicher Geschwindigkeit in die feinkörnige Masse, sondern in einer Richtung mit größerer Geschwindigkeit. Für

<sup>1)</sup> R. KARNOP u. G. SACHS, l. c.

diese Richtung ist die Korngrenzenverschiebung in Abhängigkeit von der Erhitzungszeit für vier Kristallite in Fig. 1 dargestellt. Die maximalen konstanten Geschwindigkeiten betrugen bei 500°:

für den Kristall 1		(99,9% Al)	0,12 mm pro Minute,
„ „ „ 1 a			0,10 „ „ „
„ „ „ 2		(99,5% Al)	0,095 „ „
„ „ „ 2 a			0,08 „ „ „

Die einzelnen Riesenkörner entstehen bei 370° und 500° in einer feinkörnigen Masse, deren Kristallitenorientierung sehr nahezu regellos ist.<sup>1)</sup> Das neue Riesenkorn wächst, wie erwähnt, nach einer Richtung hin besonders schnell. Leider war es nicht möglich, diese Richtung festzustellen, denn das große Korn entsteht nicht auf der Oberfläche des Plättchens, sondern wächst vom Innern zur Oberfläche. Daher müssen bei der Ausmessung der großen Körner die oberen Schichten stark abgeätzt werden, und nach solchem Abätzen ist es nicht mehr möglich, nach der Schimmermethode die Orientierung der Riesenkörner zu bestimmen.

Die sprungweise Abnahme der Korngrenzenverschiebung bei den Kristalliten 1, 2 und 2a in Fig. 1 kann vielleicht darauf zurück-

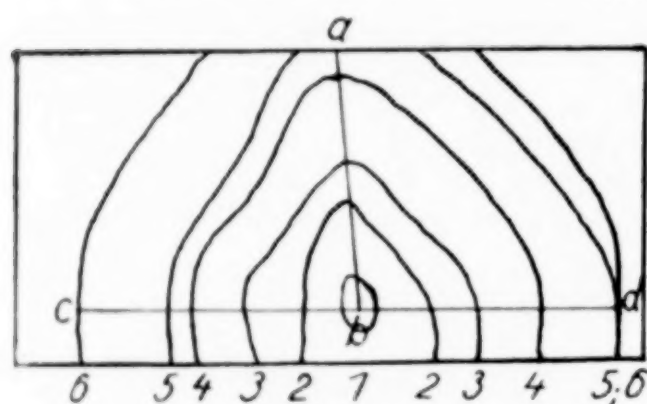


Fig. 2 (zweifache Vergrößerung)

geführt werden, daß ihr Wachstum von anderen unter der Oberfläche liegenden Großkörnern behindert wurde.

In Fig. 2 sind die Umrisse eines der mit der Zeit sich vergrößernden Kristallits nach R. KARNOP und G. SACHS für verschiedene Erhitzungszeiten

wiedergegeben, und in Tabelle 2 sind die Abstände vom Kornzentrum in den Richtungen  $ba$ ,  $bd$  und  $bc$  mit den entsprechenden Glühzeiten angegeben.

Tabelle 2

Korn-grenze	Glühdauer in Min.	Korngrenzenverschiebung in mm		
		$ba$	$bd$	$bc$
1	70	2,3	1,5	1,3
2	100	8,4	5,5	5,0
3	130	11,8	9,0	9,0
4	160	19,4	14,0	14,2
5	190	—	20,5	16,0
6	220	—	[20,5]	23,2

<sup>1)</sup> G. TAMMANN u. A. HEINZEL, Z. Metallk. 19. Jahrg. (1927), H. 9, S. 340.



Die Richtungen  $bd$  und  $bc$  sind kristallographisch gleichwertig, und die Verschiebungen der Grenzen des Riesenkorns in die regellos orientierte feinkörnige Masse sind in diesen beiden Richtungen fast gleich, dagegen in der Richtung  $ba$  sehr viel größer.

In Fig. 3 sind die Umrisse von zwei bei  $500^\circ$  entstandenen Großkörnern zu verschiedenen Zeiten gezeichnet. Besonders beim Kristallit 1, dessen Korngrenzenverschiebung in Fig. 1 angegeben war, übertrifft die Korngrenzenverschiebung in einer Richtung die der andern ganz außerordentlich. Beim Kristallit 1a ist dieser Unterschied nicht mehr so groß.

Die Richtungen, auf die sich die maximalen Geschwindigkeiten beziehen, sind in diesen Zeichnungen durch eine Gerade markiert.

In einem Kristallitenkonglomerat, welches keine fremden Bestandteile enthält, vor allen Dingen aber nicht solche, durch welche bei ihrer Ausscheidung in Form von zusammenhängenden Zwischensubstanzhäutchen um die Kristallitengrenzen das Kornwachstum behindert wird, sollte die Kornvergrößerung bei hinreichender Temperaturerhöhung bis zur Bildung eines Einkristalls vorschreiten.

Beim Aluminium ist bei der zweiten Rekristallisation dieser Idealfall fast erreicht, weil die Beimengungen, welche die Kornvergrößerung behindern, sich schon bei der ersten Rekristallisation ausgeschieden haben.

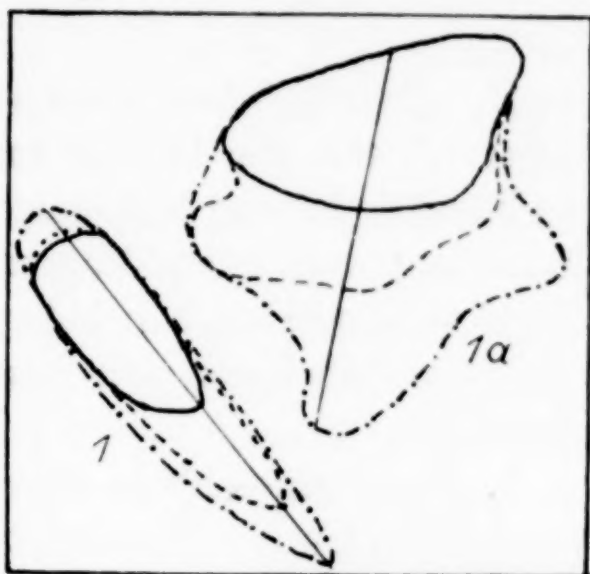


Fig. 3 (13fache Vergrößerung)

**Göttingen**, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. April 1930

## Ferriäthylat

### (Bemerkungen zur Darstellung und Reinigung)

Von P. A. THIESSEN und O. KOERNER

R. SUTRA<sup>1)</sup> befaßt sich im Anschluß an das Verfahren von GRIMAU<sup>2)</sup> mit den bislang angewandten Methoden zur Darstellung von Ferriäthylat und teilt einige weitere Verfahren mit, von denen die Umsetzung von Brom-Magnesiumäthylat mit wasserfreiem Ferri-chlorid in absolutem Alkohol zu kristallisierendem Ferriäthylat führt. Zu den Ausführungen von SUTRA möchten wir einige Bemerkungen machen:

1. Das Verfahren von GRIMAU zur Gewinnung von Ferriäthylat (durch Umsetzung von wasserfreiem Ferri-chlorid mit Natriumäthylat in absolut alkoholischer Lösung) führt nach den ursprünglichen Angaben nicht zu kristallisierendem Ferriäthylat, sondern zu amorphen Körpern. Diese mangelnde Bestimmtheit im Resultat der Versuche, auch bei Wiederholung der Versuche durch andere Autoren, veranlaßte R. SUTRA zum Suchen nach neuen Verfahren.

Inzwischen waren jedoch von THIESSEN und KOERNER<sup>3)</sup> Bedingungen ermittelt worden, unter denen es gelingt, durch Umsetzung von trockenem Ferri-chlorid mit Natriumäthylat in absolut alkoholischer Lösung, also in Anlehnung an das von GRIMAU gegebene Prinzip, gut kristallisiertes Ferriäthylat sicher und mit recht guter Ausbeute zu erhalten. Diese ist noch zu steigern, wenn nach einem Vorschlage von MEERWEIN und BERSIN<sup>4)</sup> dem als Lösungsmittel dienenden absoluten Alkohol Benzol zugesetzt wird.

Die Kristalle, die sich bei dem nach THIESSEN und KOERNER hergestellten Präparat aus der dunkelbraunen, vom Natriumchlorid dekantierten Lösung ausscheiden, enthielten noch 0,62% NaCl.<sup>5)</sup> Der nach dem Verfahren von SUTRA dargestellte Körper enthält 0,76% MgBrCl. Der Gehalt an Beimengungen ist also in beiden Fällen sehr

<sup>1)</sup> R. SUTRA, Bull. Soc. chim. France (4) **47** (1930), 68—71; Chem. Zbl. 1930, I, 2863.

<sup>2)</sup> GRIMAU, Compt. rend. **98**.

<sup>3)</sup> THIESSEN u. KOERNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **180** (1929), 65.

<sup>4)</sup> H. MEERWEIN u. Th. BERSIN, Lieb. Ann. **476** (1929), 141.

<sup>5)</sup> Der Gehalt an NaCl variiert mit dem Grade der Trockenheit des angewandten absoluten Alkohols.



ähnlich. Demgemäß können wir in dem Verfahren von SUTRA keine Verbesserung erkennen gegenüber der modifizierten Methode von GRIMAUX, um so weniger, als diese bei trockenem Arbeiten durchaus zuverlässige reproduzierbare Resultate liefert. Nach dem genannten Verfahren ist seit der ersten Mitteilung von THIESSEN und KOERNER im Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen kristallisiertes Ferriäthylat als Ausgangsmaterial für die Darstellung definierter Ferrioxhydrohydrate häufig dargestellt worden. Eine Unsicherheit in den Resultaten dieser Methode, wie SUTRA meint, liegt nicht vor.

Freilich darf man nicht erwarten, daß man gleich bei den allerersten Versuchen Erfolg hat. Es ist durchaus notwendig, wie wir auch auf Grund der eigenen Beschäftigung mit der Darstellung des Ferriäthylats und ähnlicher Körper feststellten, eine gewisse Erfahrung zu sammeln für die Darstellung empfindlicher Präparate oder über die Anwendung von Verfahren, wenn deren Durchführung an ungünstige äußere Bedingungen gebunden ist (z. B. Luftfeuchtigkeit), die in der Praxis nur wenig beeinflußt werden können.

2. Der genannte geringfügige Gehalt der Kristalle des Ferriäthylats an Natriumchlorid ist für gewisse Verwendungszwecke belanglos. Insbesondere darf eine Auflösung dieser Kristalle in scharf getrocknetem Äthylalkohol ohne weiteres verwendet werden zur Gewinnung definierter Ferrioxhydrohydrate.<sup>1)</sup> Denn dazu wird eine sehr verdünnte alkoholische Lösung einer langsamen Hydrolyse unterworfen. Nach dem Ausfallen der Hydroxyde verbleibt die Hauptmenge des in den Kristallen eingeschlossen gewesenen NaCl in dem großen Volum des nunmehr schwach wasserhaltigen Alkohols gelöst. Die Niederschläge von Ferrioxhydrodrat enthalten dabei nur geringfügige Mengen von NaCl.

Anders liegt der Fall, wenn durch Hydrolyse von Ferriäthylat elektrolytfreie Hydrosole von Ferrioxhydrodrat dargestellt werden sollen.<sup>2)</sup> Diese erweisen sich als Systeme, die durch Elektrolyte äußerst leicht koaguliert werden. Wenn also an solchen Hydrosolen Versuche über die Elektrolytkoagulation angestellt werden sollen, muß die ursprünglich in den Kristallen vorhandene Menge von NaCl herabgedrückt werden. Dies kann geschehen durch doppeltes Umkristallisieren. Dabei ergab sich nach Versuchen von THIESSEN und KOERNER, daß der Gehalt der Kristalle sich sukzessive auf 0,078% (1. Kristalli-

<sup>1)</sup> THIESSEN u. KÖPPEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **189** (1930), 113.

<sup>2)</sup> THIESSEN u. KOERNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **180** (1929), 115.

sation) und auf 0,0097% (2. Kristallisation) senken ließ. SUTRA<sup>1)</sup> spricht die Befürchtung aus, daß die Entfernung des NaCl aus den Kristallen wahrscheinlich erkaufte werde durch erhöhte Beimengungen der Kristalle an Ferrioxyd, verursacht durch Zersetzung infolge aufgenommenener Spuren von Feuchtigkeit beim Umkristallisieren.<sup>2)</sup> Diese Vermutung erweist sich auf Grund unserer Erfahrung als ungerechtfertigt. Denn die Analysen von sechs verschiedenen umkristallisierten Präparaten<sup>3)</sup> zeigen folgendes Ergebnis<sup>4)</sup>:

Nummer	Einwage	Fe gefunden	% Fe	
1	3,4870	1,0232	29,34	theoretisch 29,3%
2	2,0042	0,5898	29,33	
3	1,8436	0,5414	29,37	
4	4,2250	1,2437	29,44	
5	3,6250	1,0654	29,39	
6	3,3378	1,0008	29,98	

SUTRA hat offenbar übersehen, daß sich die bei THIESSEN und KOERNER<sup>5)</sup> angegebenen Werte auf umkristallisierte Präparate bezogen, wie dort auch angegeben ist.

Die oben angegebenen Analysenwerte lassen erkennen, daß die Eisenwerte fast durchweg um einen gewissen, allerdings sehr geringen Betrag zu hoch sind. Eine gewisse Hydrolyse ist also nicht zu vermeiden. Diese ist aber tatsächlich äußerst geringfügig. Die Möglichkeit des Umkristallisierens des Ferriäthylats ohne wesentliche Anhäufung von Zersetzungsprodukten in den Kristallen hat verschiedene Ursachen. Zunächst ist festzustellen, daß man die Menge der Oxydhydrate, die durch eine unvermeidliche Aufnahme von Feuchtigkeit bei den Handgriffen des Umkristallisierens auftreten, äußerst gering halten kann im Verhältnis zur gesamten vorliegenden Menge von Ferriäthylat. Vorbedingung dazu ist die passende Wahl der Versuchsbedingungen.<sup>6)</sup> Die absolute Menge der unvermeidlich aufgenommenen Feuchtigkeit hängt wesentlich ab von äußeren Bedingungen.

<sup>1)</sup> SUTRA, l. c. S. 71.

<sup>2)</sup> Wir möchten bemerken, daß SUTRA für diese Vermutung einen experimentellen Beweis durch eigene Versuche über Umkristallisation nicht mitteilt.

<sup>3)</sup> SUTRA teilt nur die Ergebnisse der Analyse eines einzigen, durch Umsetzung von Brom-Magnesiumäthylat mit Ferrichlorid gewonnenen Ferriäthylates, und zwar von rohen Kristallen, mit.

<sup>4)</sup> THIESSEN u. KOERNER, Z. anorg. u. allg. Chem. 180 (1929), 71.

<sup>5)</sup> Vgl. die vorangehende Anmerkung.

<sup>6)</sup> Auf die Notwendigkeit eines möglichst weitgehenden Ausschlusses von Wasser bei der Darstellung und Verarbeitung des Ferriäthylates ist von THIESSEN und KOERNER (l. c. S. 67) mit Nachdruck hingewiesen worden.



also vom Volum und der Trockenheit der Gefäße, vom Feuchtigkeitsgehalt der Zimmerluft, von der Dauer der Berührung des Präparats mit der Luft und von dem Grade der Trockenheit des angewandten Alkohols. Man verwendet also zweckmäßig Gefäße, deren Volum etwa den anzuwendenden Flüssigkeitsmengen entspricht, und die durch Kommunikation mit  $P_2O_5$ -Röhren bis zum Augenblick der Verwendung trocken gehalten werden. Ferner arbeitet man in einem Raum mit möglichst trockener Luft und erledigt das Umfüllen der Flüssigkeiten sowie alle Handgriffe, bei denen die Gefäße geöffnet werden müssen, so schnell wie möglich. Insbesondere verzichtet man im vorliegenden Falle auf das völlige Entfernen der Mutterlauge von den Kristallen und auf deren Trocknung vor der Wiederauflösung zum Umkristallisieren; dadurch kürzt man die Berührung mit feuchter Luft wesentlich ab. Ferner benutzt man Alkohol, der über CaO und mit metallischem Ca scharf getrocknet ist. Verwendet man unter Beachtung dieser Maßregeln zum Umkristallisieren größere Substanzmengen, so braucht die absolute Menge des durch aufgenommene Feuchtigkeit hydrolysierten Äthylates nur einen äußerst geringfügigen Bruchteil der gesamten vorhandenen Substanzmengen darzustellen. Wir verwendeten für das erste Umkristallisieren 20 g Ferriäthylat und 200 cm<sup>3</sup> Alkohol, für die folgende Kristallisation 10 g Ferriäthylat und 100 cm<sup>3</sup> Alkohol. Die Lösung wurde dementsprechend in diesem Falle nur ganz unwesentlich an Ferriäthylat ärmer im Verhältnis zur gesamten darin vorhandenen Menge des Materials.

Nach unseren Erfahrungen bleiben die bei einer geringfügigen Hydrolyse entstehenden Ferrioxxydhydrate zunächst im wesentlichen in sehr feiner Zerteilung in der Lösung suspendiert, ohne die Kristallisation zu behindern. Die Kristalle haben dann die oben angegebene Zusammensetzung. Es ließ sich sogar beobachten, daß bei etwas weitergehender Hydrolyse einer übersättigten Lösung einige Flocken von Oxydhydrat ausfallen konnten, ohne daß die Kristallisation verhindert wurde.<sup>1)</sup> Oxydhydrate und die Kristalle des Äthylates scheiden

<sup>1)</sup> In diesem Falle lassen sich die Oxydhydratflocken nach dem Entfernen der Hauptmenge der Mutterlauge von den Kristallen mit trockenem, kaltem Alkohol abschlämmen, wenn man die Kristalle selbst gewinnen will. Braucht man nur eine Lösung dieser gereinigten Kristalle (z. B. für die Darstellung von Hydrosolen oder von reinen Oxydhydraten), so ist eine vorangehende Trennung vom ausgefallenen Oxydhydrat überflüssig. Man gießt in diesem Falle den Hauptanteil der Mutterlauge rasch ab, gibt schnell trockenen Alkohol auf den Rückstand und entnimmt nach dem Auflösen so viel von der Flüssigkeit, als man ohne Gefahr für ein Aufrühren des Niederschlages rasch abgießen kann.

sich also getrennt ab. Erst beim Eintreten stärkerer Hydrolyse kristallisiert das Ferriäthylat nicht mehr aus, auch wenn die Lösung noch daran übersättigt ist.

#### Zusammenfassung

1. Die Darstellung von Ferriäthylat durch Umsetzung von Brom-Magnesiumäthylat mit wasserfreiem Ferrichlorid stellt keine Verbesserung dar gegenüber der Umsetzung von Natriumäthylat mit trockenem Ferrichlorid. Die rohen Kristalle enthalten in beiden Fällen etwa gleiche Mengen von eingeschlossenen Salzen ( $\text{MgBrCl}$  bzw.  $\text{NaCl}$ ).

2. Die Reinigung der Kristalle von eingeschlossenem  $\text{NaCl}$  durch Umkristallisation ist durchaus möglich, ohne daß der Rückgang an  $\text{NaCl}$  erkauft ist durch erhöhte Beimengungen an Oxydhydrat in den Kristallen. Dies wird gestützt durch eine Reihe von Beleganalysen.

**Göttingen,** *Institut für anorganische Chemie der Universität,*  
*Mai 1930.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Mai 1930

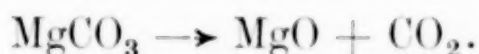


## Die Lösungsgeschwindigkeit der bei verschiedenen Temperaturen geglühten Magnesia

Von PETER P. BUDNIKOFF

Mit 8 Figuren im Text

Bei der Herstellung von kaustisch gebranntem Magnesit wird Magnesiumcarbonat bei einer bestimmten Temperatur geglüht. Der dabei sich vollziehende Dissoziationsprozeß verläuft nach der Gleichung:



Der Partialdruck des  $\text{CO}_2$  bei der Dissoziation des  $\text{MgCO}_3$  erreicht bei  $640^\circ \text{C}$  eine Atmosphäre.<sup>1)</sup> Die Zerfallsgeschwindigkeit des  $\text{MgCO}_3$  steigt mit der Temperaturerhöhung. Praktisch wird  $\text{MgCO}_3$  bei einer Temperatur von  $800\text{—}900^\circ \text{C}$  gebrannt. Wird es bei einer niedrigeren Temperatur gebrannt, so erhält man in dem fertigen Produkt sehr viel  $\text{CO}_2$ , das mit  $\text{MgO}$  und  $\text{CaO}$  gebunden ist, und die Qualität des Zements vermindert sich. Das Brennen bei einer Temperatur von mehr als  $900^\circ \text{C}$  hat wenig aktiven Zement und sogar „tot gebranntes“ Produkt zur Folge. Je reiner das Ausgangsmaterial für das Brennen ist, desto schneller erfolgt seine Löslichung. Wenn das Rohmaterial vor dem Brennen Ton, Kieselsäure, Eisenoxyd, Alkalien usw. als Beimischungen enthält, so löscht sich das fertige Produkt langsam. Um die Lösungsgeschwindigkeit des  $\text{MgO}$ , das bei verschiedenen Temperaturen hergestellt war, zu bestimmen und den Einfluß von verschiedenen Beimengungen auf die Lösungsgeschwindigkeit aufzuklären, wurde die Methode der Elektroleitfähigkeit angewandt<sup>2)</sup>.

Als Ausgangsmaterial wurde chemisch reines  $\text{MgCO}_3$  genommen, das als solches und mit verschiedenen Beimischungen in einem elektrischen Ofen von Heraeus bei den Temperaturen  $700^\circ$ ,  $800^\circ$ ,  $850^\circ$ ,  $900^\circ$ ,  $1000^\circ$ ,  $1100^\circ$ ,  $1200^\circ$ ,  $1300^\circ \text{C}$  drei Stunden lang geglüht war; die Temperatur  $1300^\circ$  bildet eine Ausnahme; bei dieser wurde das

<sup>1)</sup> A. A. BAJKOW, Untersuchungen über von der Genossenschaft „Magnesit“ hergestelltes kaustisch gebranntes Magnesit. 1911.

<sup>2)</sup> P. P. BUDNIKOFF, Lösungsgeschwindigkeit und Brenntemperatur des Kalks. Tonindustrie-Zeitung Nr. 42 (51), S. 737, 1927.

Material nur 20 Minuten geglüht. Außerdem wurde das in den Ural-lagerstätten (Stadt Ssatki, Kreis Slatoust) natürlich vorkommende Magnesit aus der Grube des Trusts „Magnesit“ untersucht; es wurde bei derselben Temperatur geglüht.

Die Bestimmung der Elektroleitfähigkeit wurde bei einer Temperatur von  $20^{\circ}\text{C}$  in einem Glasgefäß von  $300\text{ cm}^3$  Inhalt vorgenommen. Das Gefäß war mit einem Thermometer und einem schraubenförmigen Rührer, der mit einem Elektromotor betrieben wurde, versehen. Die Elektroleitfähigkeit wurde beim Rühren (3000 Touren pro Minute) gemessen. Die Temperaturerhöhung infolge der Löschung, die sich in Zehnteln von Grad äußerte, wurde bei der Berechnung berücksichtigt. Die Einwage für die Bestimmungen war  $0,75\text{ g}$ , obwohl die Voruntersuchungen des chemisch reinen  $\text{MgO}$ , welches bei  $1000^{\circ}$  3 Stunden lang geglüht war, schon bei  $0,27\text{ g}$  die konst. Elektroleitfähigkeit gezeigt haben.

Chemisch reines  $\text{MgO}$ . Die Resultate der Untersuchungen der Elektroleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Brenntemperatur des  $\text{MgO}$  sind in Fig. 1 zusammengefaßt.

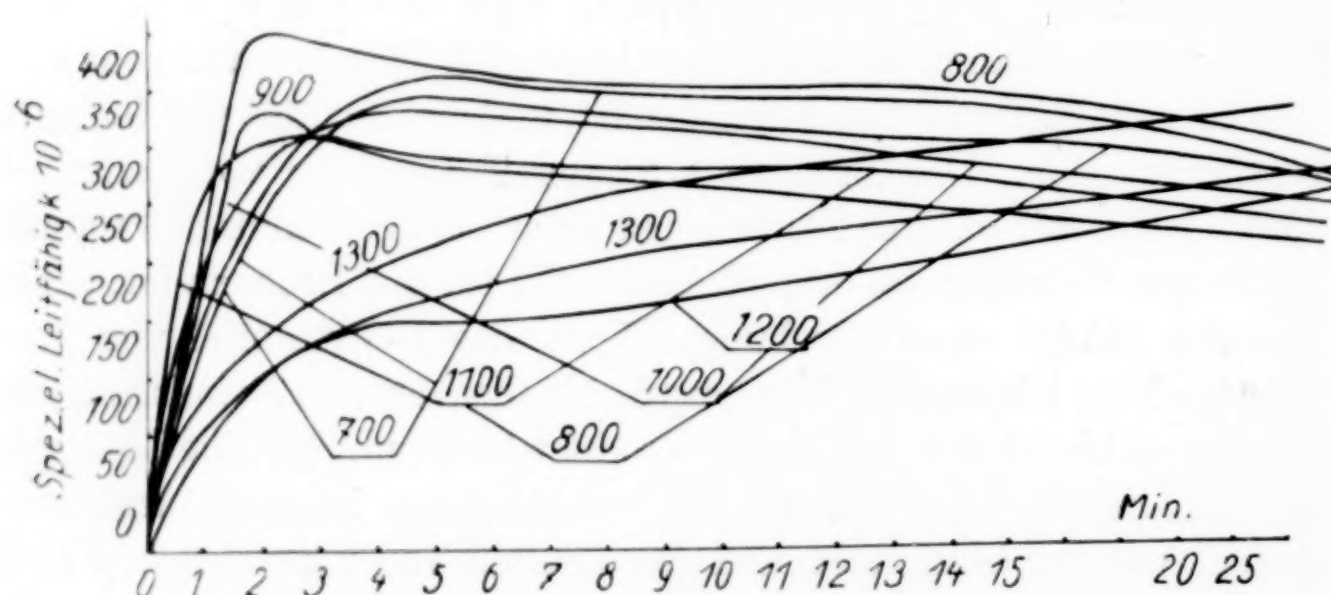


Fig. 1

Aus den Kurven folgt, daß die Magnesia, welche bei  $800^{\circ}$  hergestellt ist, eine Lösung mit höherer Leitfähigkeit bildet. Eine weitere Brenntemperaturerhöhung setzt die Elektroleitfähigkeit herab, und folglich verlangsamt sich der Löschungsprozeß. Die Elektroleitfähigkeit von Magnesia, welche bei Temperaturen von  $800^{\circ}$ ,  $900^{\circ}$ ,  $1000^{\circ}$  und  $1100^{\circ}$  hergestellt ist, fällt, nachdem sie das Maximum erreicht hat, wieder langsam herab. Die Abnahme der Leitfähigkeit während einer gewissen Zeitspanne kann man durch die, teils durch die Kristallisation, teils durch die Wirkung der Kohlensäure der Luft, hervor-



gerufene Konzentrationsabnahme des  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in der Lösung erklären.

Die Leitfähigkeit hängt von der Menge des  $\text{Mg}^{++}$  und der  $\text{OH}'$ -Ionen ab. Je höher die Leitfähigkeit ist, um desto mehr ist  $\text{MgO}$  hydratisiert. Deswegen charakterisiert die Leitfähigkeit die Zeit der Auflösung. Die Kurven zeigen (Fig. 1), daß die größte Lösungsgeschwindigkeit für  $\text{MgO}$  erhalten wird, welches bei  $800^\circ$  gebrannt war, da das Maximum der Leitfähigkeit in zwei Minuten erreicht wird. Langsamere Lösungen zeigen die  $\text{MgO}$ -Brennkurven bei  $1200$  und  $1300^\circ$ . Der Fall, daß die Kurve, die man für  $1300^\circ$  erhalten hat, höher liegt als diejenige für  $1200^\circ$ , erklärt sich durch die kürzere Brennzeit des  $\text{MgO}$ , die, wie oben erwähnt war, bei  $1300^\circ$  20 Minuten beträgt, und bei  $1200^\circ$  3 Stunden. Für  $\text{MgO}$ , das durch Glühen bei  $700^\circ$  erhalten war, wird ein Maximum der Leitfähigkeit in 5 Minuten erreicht, für das bei  $1200^\circ$  geglühte noch nicht in einer Stunde.

Natürlich vorkommendes Magnesit. Für die Bestimmung der Lösungsgeschwindigkeit des  $\text{MgO}$ , das aus natürlich vorkommendem Magnesit hergestellt ist, wurde von einem Produkt ausgegangen, dessen Analyse zeigte:

$\text{MgO}$	$= 89,27\%$
$\text{SiO}_2$	$= 2,80\%$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$= 1,02\%$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$= 4,59\%$
$\text{CaO}$	$= 2,32\%$
	<hr/>
	$100\%$

Glühverlust  $= 49,32\%$ , wovon  $0,1\%$  Wasser ist. Das Magnesit wurde zerstückelt, im Achatmörser zerkleinert, und durch ein Sieb mit 4900 Maschen/ $\text{cm}^2$  gesiebt, und dann bei entsprechender Temperatur gebrannt. Vor der Bestimmung der Elektroleitfähigkeit wurde es noch einmal im Achatmörser zerkleinert. Die Resultate der Bestimmung sind in der Fig. 2 zusammengestellt.

Die Löslichkeit des natürlich vorkommenden Magnesits, der bei verschiedenen Temperaturen geglüht war, verläuft langsam.

Die Kurven der Elektroleitfähigkeit für die Temperaturen  $850^\circ$  und  $900^\circ$  liegen einander nahe. Mit der Temperaturerhöhung fällt die Lösungsgeschwindigkeit. Beim Glühen des natürlich vorkommenden Magnesits bei  $1000^\circ$  wird das Maximum der Löslichkeit in

24 Stunden noch nicht erreicht. Am langsamsten löst sich das Produkt, das bei 1200° geglüht war.

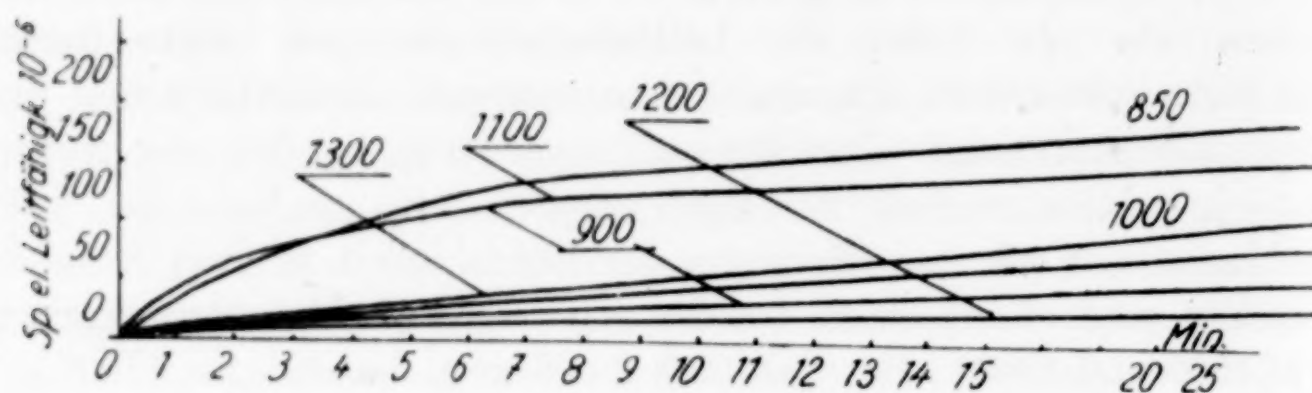


Fig. 2

Einfluß der Beimengungen. — 99% MgO + 1% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Mischung des chemisch reinen MgCO<sub>3</sub> mit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde im Laufe der obenerwähnten Zeit bei den Temperaturen 900°, 1000°, 1100°, 1200°

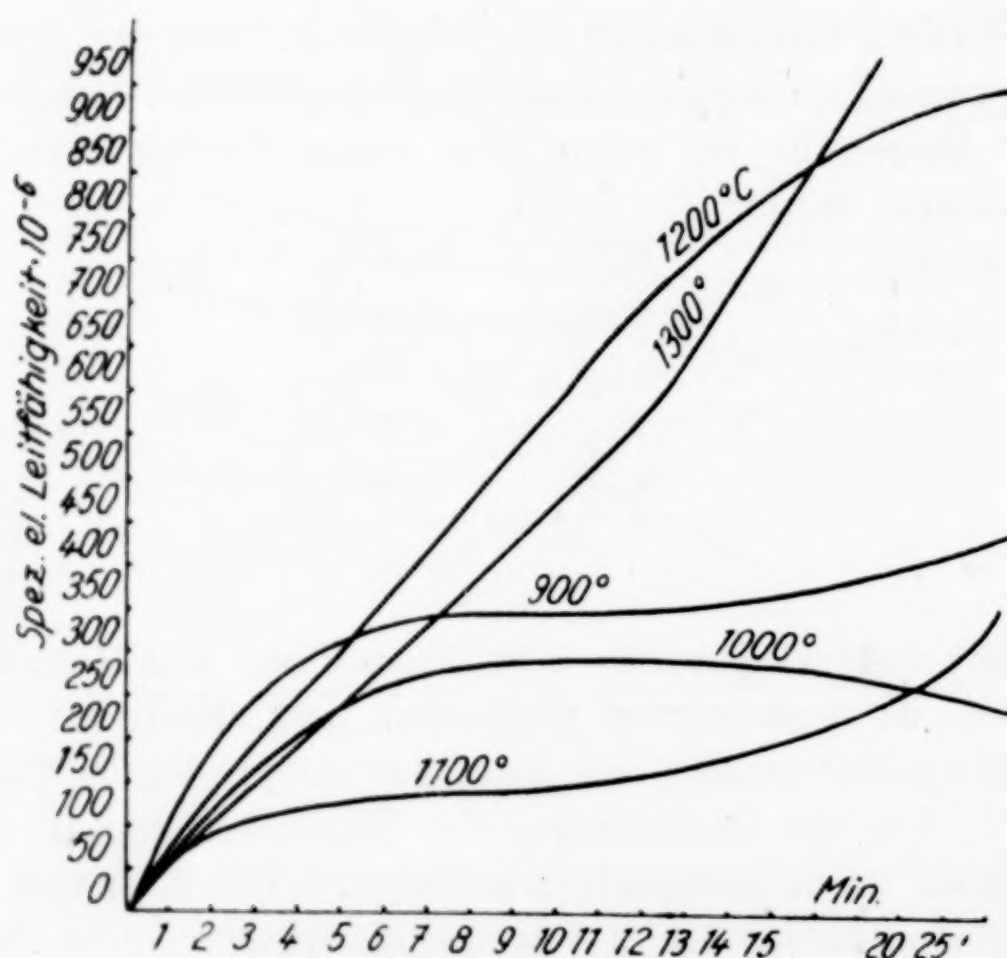


Fig. 3

und 1300° C geglüht. Nach der Zerkleinerung der erhaltenen Masse im Achatmörser und nach dem Sieben durch ein Sieb mit 4900 Maschen/cm<sup>2</sup> wurde die Elektroleitfähigkeit bestimmt.

Die Resultate sind in Fig. 3 zusammengestellt.



Hier erhält man keine solche Aufeinanderfolge in bezug auf die Temperaturen wie in den vorangehenden Beobachtungen. Wenn bei  $1000^{\circ}$  eine maximale Löslichkeit in 10 Minuten erreicht wurde, so wurde sie bei  $900^{\circ}$  und  $1100^{\circ}$  in 24 Stunden noch nicht erreicht. Dasselbe gilt bei den Temperaturen von  $1200^{\circ}$  und  $1300^{\circ}$  C.

$97\%$  MgO +  $3\%$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Das Brennen der Mischung wurde unter denselben Bedingungen ausgeführt wie das vorhergehende. Die Resultate der Untersuchungen sind in Fig. 4 dargestellt.

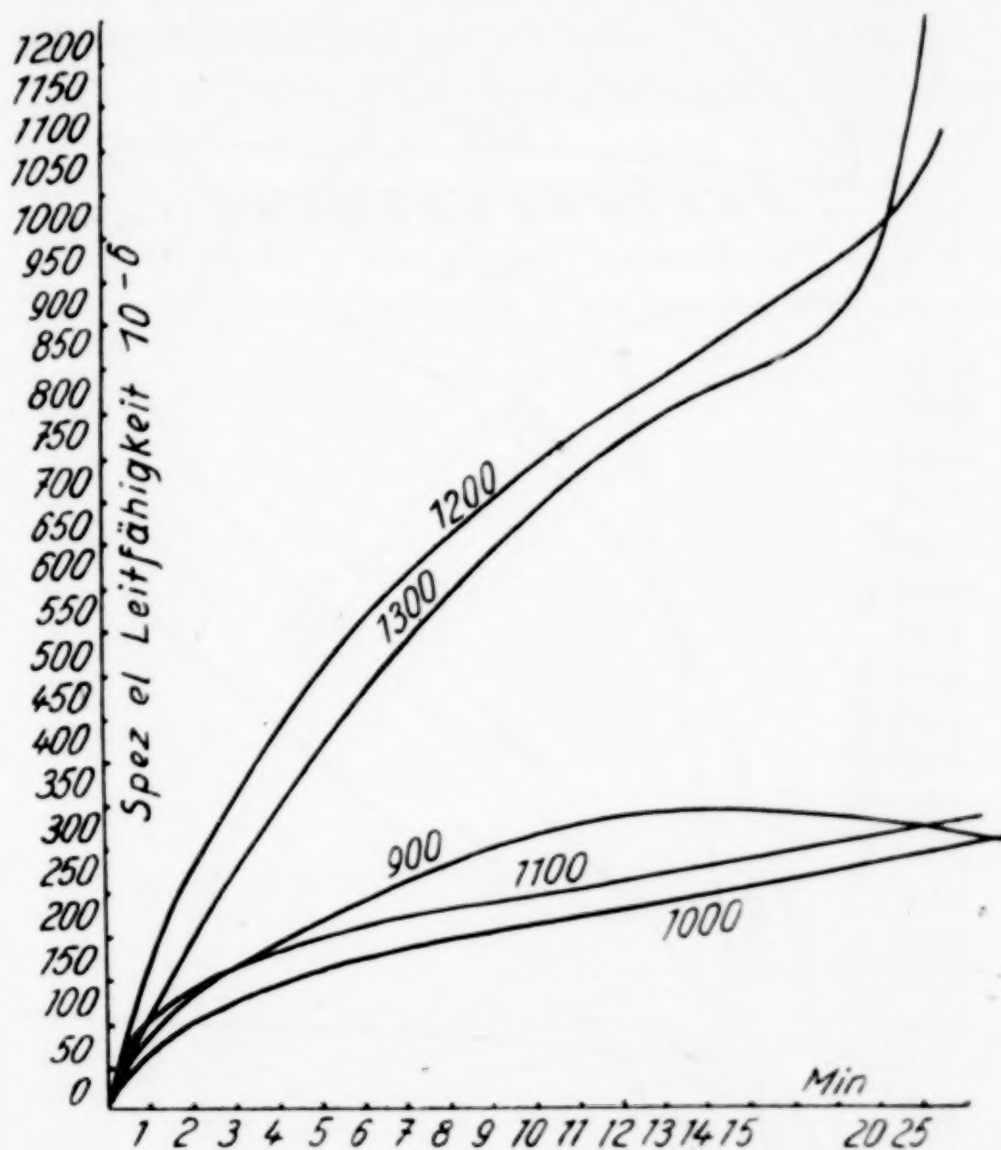


Fig. 4

Die Kurven zeigen, daß bei den Beimischungen von  $1\%$  und  $3\%$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keine bedeutenden Unterschiede zu bemerken sind.

$95\%$  MgO +  $5\%$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Resultate der Untersuchungen sind in Fig. 5 dargestellt.

Die Leitfähigkeit ist diesmal sehr stark gefallen, obwohl die Löslichkeit zuerst schneller als in den zwei vorangehenden Fällen auftrat. In allen Fällen erfolgte die volle Löslichkeit nicht nach 48 Stunden. Die Unregelmäßigkeit in der Verminderung der Lösungs-

geschwindigkeit bei der Temperaturerhöhung kann man wahrscheinlich dadurch erklären, daß es nicht gelungen ist, die Masse gleichmäßig

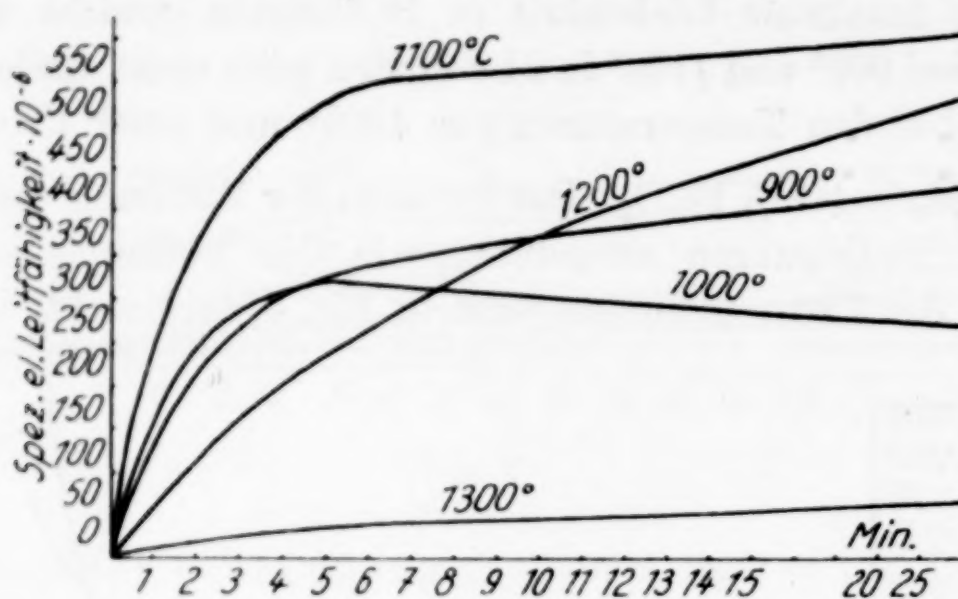


Fig. 5

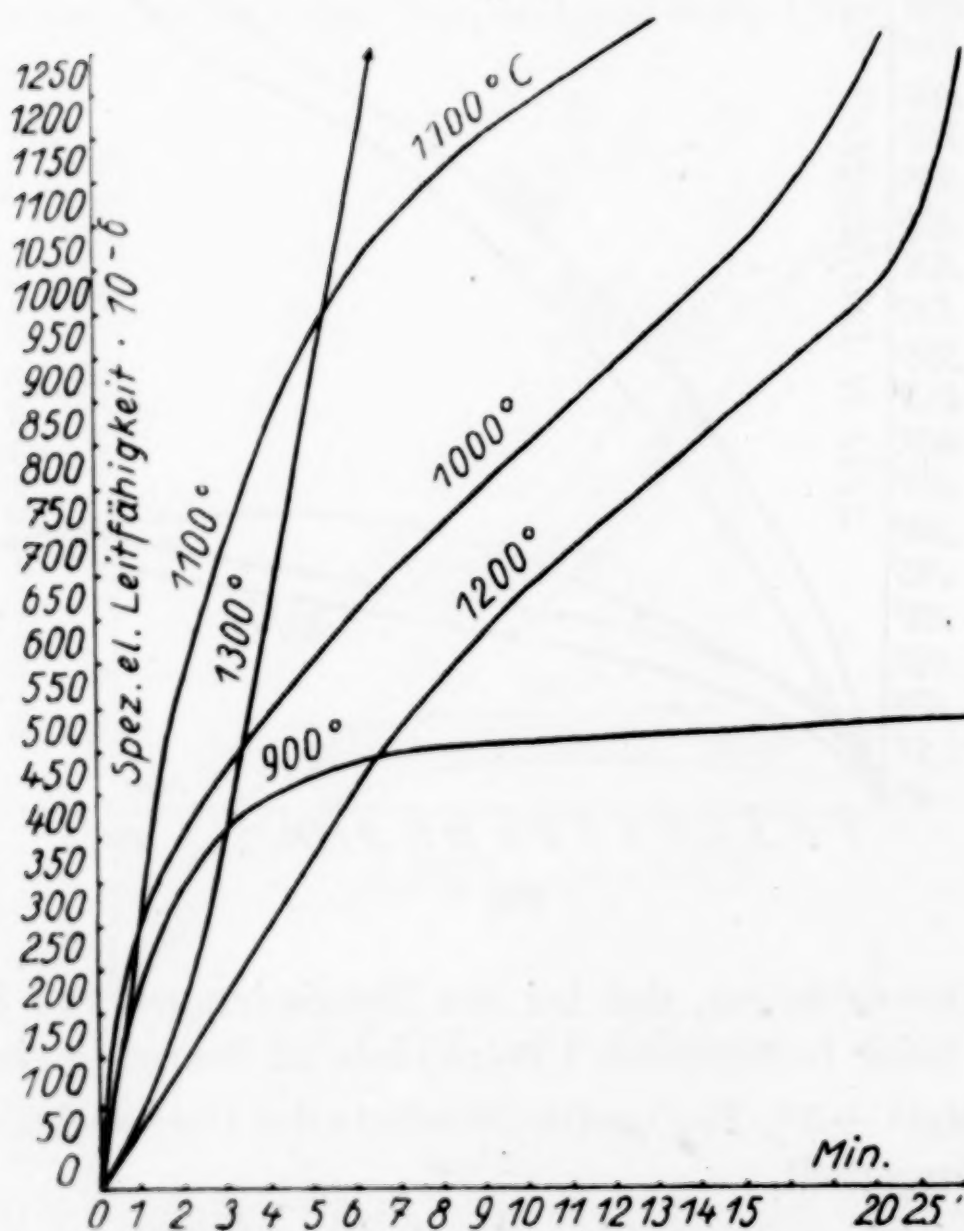


Fig. 6

fein zu zerkleinern und eine vollständig gleichmäßige Mischung von MgO und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu erhalten.



Die Untersuchungen zeigen, daß die Beimischung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ein wichtiger Faktor ist, der die Löslichkeit des  $\text{MgO}$  herabsetzt.

Einfluß von  $\text{SiO}_2$ . 99%  $\text{MgO} + 1\%$   $\text{SiO}_2$ . Als Ausgangsmaterial wurde chemisch reines  $\text{MgCO}_3$  und kolloidales leicht geglühtes  $\text{SiO}_2$  genommen. Die Masse wurde in einem Achatmörser, wie in allen vorangehenden Fällen, vor und nach dem Glühen zerrieben. Die Resultate der Untersuchung sind in Fig. 6 angezeigt.

In dem dargestellten Fall können wir eine interessante Erscheinung beobachten: Mit der Steigerung der Brenntemperatur steigt auch die Elektroleitfähigkeit.

97%  $\text{MgO} + 3\%$   $\text{SiO}_2$ . Die Beobachtungsergebnisse sind in Fig. 7 zusammengestellt.

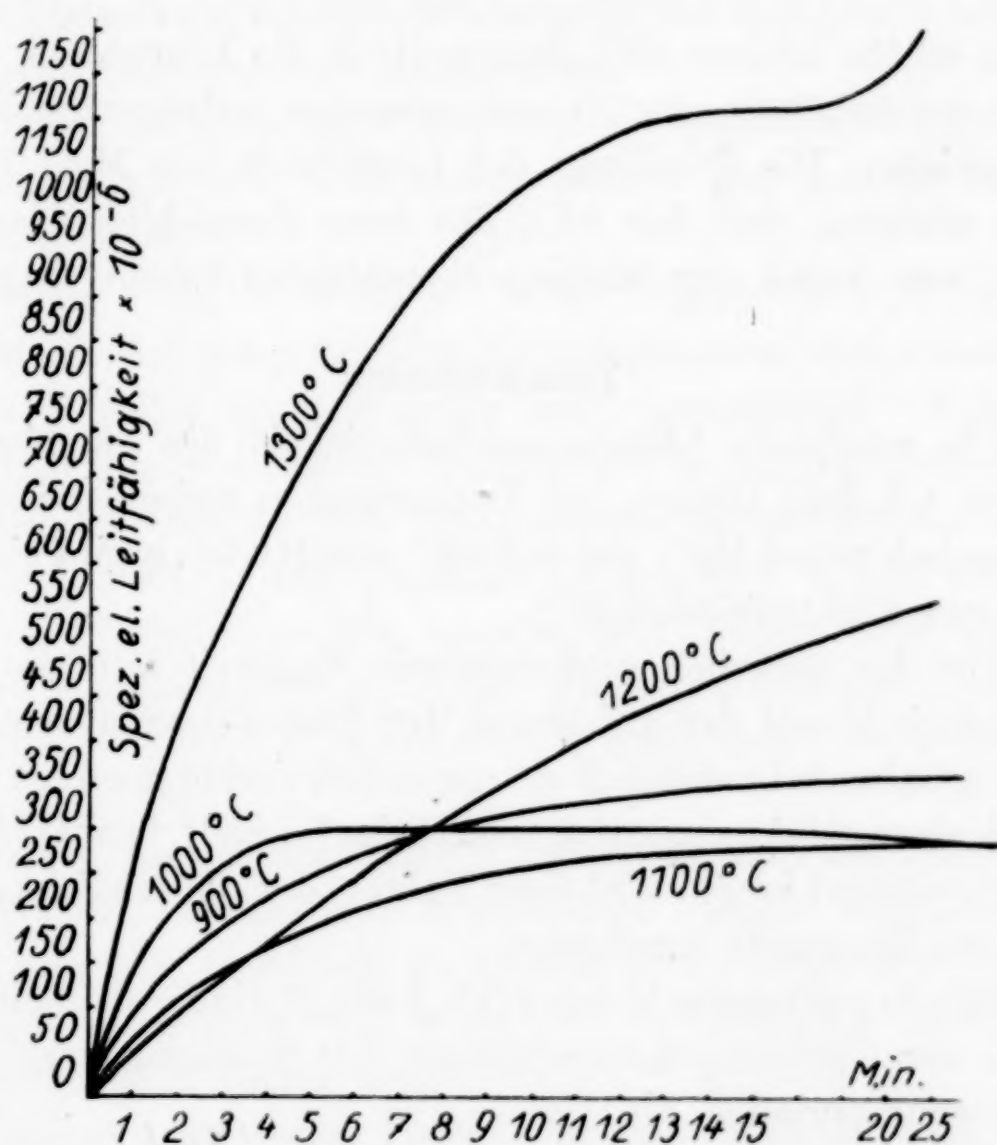


Fig. 7

Hier steigt auch, wie in den vorangehenden Fällen, mit der Steigerung der Brenntemperatur die Elektroleitfähigkeit, aber sie ist in allen Fällen niedriger als früher.

95%  $\text{MgO} + 5\%$   $\text{SiO}_2$ . Die Beobachtungsergebnisse sind in Fig. 8 aufgezeigt.

Bei der Einführung von 5%  $\text{SiO}_2$  haben wir eine scharfe Änderung des Bildes; die Elektroleitfähigkeit fällt bedeutend, und mit der Erhöhung der Brenntemperatur der Mischung vermindert sich die Löslichkeit.

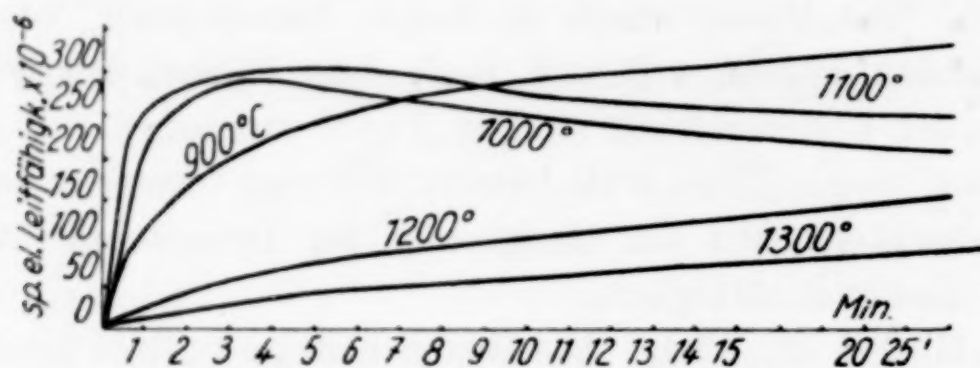


Fig. 8

Also erhöht kleiner  $\text{SiO}_2$ -Zusatz (1%) die Löslichkeit des  $\text{MgO}$ , aber mit der Erhöhung der Brenntemperatur verlängert sich die Auflösungsperiode. Die Erhöhung der Löslichkeit des  $\text{MgO}$  kann man dadurch erklären, daß das  $\text{SiO}_2$  das feine Zermahlen des  $\text{MgO}$  begünstigt, was Anlaß zur Bildung übersättigter Lösungen gibt.

#### Zusammenfassung

1. Die maximale Lösungsgeschwindigkeit des chemisch reinen  $\text{MgO}$  tritt bei dem Glühen bei Temperaturen zwischen 800—900° C ein. Chemisch reines  $\text{MgO}$ , das bei 800° erhalten ist, ergibt eine Lösung mit höherer Elektroleitfähigkeit.

2. Für das natürlich vorkommende Magnesit fällt die Lösungsgeschwindigkeit mit der Erhöhung der Brenntemperaturen.

Die maximale Löslichkeit des natürlich vorkommenden Magnesits wird bei einer Glühtemperatur von beinahe 850° beobachtet.

3. Eisenoxyd ist ein wichtiger Faktor, der die Löslichkeit normal gebrannten Magnesits herabsetzt.

4.  $\text{SiO}_2$  in geringeren Mengen (1%) erhöht die Löslichkeit des  $\text{MgO}$ , aber mit der Glühtemperaturerhöhung der Mischung verlängert sich die Auflösungsperiode.

Mit der Erhöhung des  $\text{SiO}_2$ -Prozentgehaltes und der Glühtemperatur nimmt die Löslichkeit des  $\text{MgO}$  ab.

**Charkow**, Laboratorium für anorganisch-chemische Technologie des Technologischen Instituts.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. April 1930



## Über ein wahres Maß der Aggressivität natürlicher Wässer

Von J. E. ORLOW

Gegenwärtig ist ein wesentlicher Teil der Analyse natürlicher Wässer, besonders des Grundwassers, die Bestimmung der Aggressivität desselben gegenüber Calciumcarbonat und Eisen. Dieselbe ist bedingt durch die freie Kohlensäure im Wasser. Der Grad der Aggressivität des Wassers wird gewöhnlich ausgedrückt in Konzentrationen der sogenannten „aggressiven“ Kohlensäure.

Nach der gegenwärtigen Ansicht, die hauptsächlich auf den experimentellen Arbeiten I. TILLMANS basiert ist, besteht im Wasser das Gleichgewicht:



Die Menge der freien Kohlensäure entsprechend dem zweiten Gliede des rechten Teiles der Gleichung heißt „zugehörige“ Kohlensäure. Es wird angenommen, daß die Kohlensäure in der angegebenen Menge unschädlich ist, weil sie dazu nötig ist, das gelöste Calciumbicarbonat in Lösung zu halten; nur diejenige Kohlensäure, welche sich in der Lösung in größerer als der angegebenen Menge befindet, besitzt aggressive Eigenschaften, d. h. das Vermögen Calciumcarbonat aufzulösen und folglich den erhärteten Zement und Beton der Fundamente zu zerstören.

Viele Forscher haben sich mit der Löslichkeit des Calciumcarbonats in Wasser, welches freie Kohlensäure enthält, beschäftigt. Von früheren Arbeiten erwähnen wir Versuche von SCHLÖSING<sup>1)</sup>, TREADWELL und REUTTER<sup>2)</sup> und auch die theoretischen Arbeiten von VAN'T HOFF<sup>3)</sup> und BODLÄNDER<sup>4)</sup>.

BODLÄNDER gab eine Formel für das Gleichgewicht zwischen dem Bicarbonat in Lösung und dem Partialdruck der Kohlensäure. Sie wurde später durch die Untersuchungen von TILLMANS bestätigt

$$[\text{HCO}_3']^3 = K[\text{CO}_2].$$

<sup>1)</sup> SCHLÖSING, Compt. rend. 1872, S. 70 u. 1552.

<sup>2)</sup> TREADWELL u. REUTTER, Z. anorg. Chem. 17 (1898), 170.

<sup>3)</sup> VAN'T HOFF, Die Gesetze des chemischen Gleichgewichts. Leipzig 1900.

<sup>4)</sup> BODLÄNDER, Z. phys. Chem. 32 (1900), 35.

Hierbei kann die Konstante  $K$ , wie BODLÄNDER zeigte, berechnet werden aus einigen anderen Konstanten, welche auf anderem Wege erhalten werden.

I. TILLMANS und O. HEUBLEIN<sup>1)</sup> machten eine umfangreiche Untersuchung über die Löslichkeit des Calciumbicarbonats und die Aggressivität der freien Kohlensäure in natürlichen Wässern. Sie gaben eine empirische Kurve für die Beziehung zwischen dem gelösten Bicarbonat und der zugehörigen Kohlensäure. Diese Kurve wird gegenwärtig bei der Analyse benutzt zur Berechnung der aggressiven Kohlensäure des Wassers aus dem gefundenen Gehalt an Bicarbonat und freier Kohlensäure. Die Resultate der Arbeiten TILLMANS und HEUBLEINS stimmen überein mit denen von BODLÄNDER und widersprechen den Resultaten der Arbeiten von TREADWELL und REUTTER. Weil nach dem Gesetz von HENRY die Menge der in Wasser gelösten freien Kohlensäure dem Partialdruck der Kohlensäure proportional ist, rechneten TILLMANS und HEUBLEIN mit der in Lösung befindlichen Kohlensäure, indem sie die Methode so abänderten, daß die Luftschicht über der Flüssigkeit verschwindend klein war.

AUERBACH<sup>2)</sup> zeigte, daß die von TILLMANS erhaltene empirische Kurve sehr nahe zusammenfällt mit der Kurve der kubischen Gleichung  $b = \left(\frac{a}{K}\right)^3$ , welche bei der Umrechnung auf Milligramme freie und „gebundene“ Kohlensäure (d. h. die Hälfte der Bicarbonatkohlensäure) folgende Form annimmt  $\text{fr. CO}_2 = \left(\frac{\text{geb. CO}_2}{K}\right)^3$ .

AUERBACH bestimmte als Mittelwert für die Konstante  $K = 34$  und zeigte, daß die Gleichung durch entsprechende Umrechnung der Gleichung BODLÄNDER's erhalten werden kann.

Außer der angeführten Bestimmung der aggressiven Kohlensäure mit Hilfe der Kurve von TILLMANS wird noch die direkte Bestimmung der aggressiven Kohlensäure nach HEYER angewandt, Schütteln des zu untersuchenden Wassers mit Marmorpulver im Verlauf einiger Tage im verschlossenen Gefäß bis zum Eintritt des Gleichgewichts, der Zuwachs der sogenannten „gebundenen“ Kohlensäure gibt das Maß für die „aggressive“ Kohlensäure. Alle angeführten Arbeiten brachten jedoch keine volle Klarheit in die Frage. Vor allem muß bemerkt werden, daß die Menge der aggressiven Kohlensäure durchaus

<sup>1)</sup> I. TILLMANS u. O. HEUBLEIN, Über die kohlensauen Kalk angreifende Kohlensäure der natürlichen Wässer. Gesundheits-Ingenieur 1912, S. 869.

<sup>2)</sup> AUERBACH, Gesundheits-Ingenieur, 1912, S. 869.



nicht als genaues Maß für die angreifende Wirkung des Wassers dienen kann. Wie schon TILLMANS anführte, können Wässer, die gleichviel aggressive Kohlensäure enthalten, mit verschiedener Geschwindigkeit Calciumcarbonat auflösen; so wirken weiche Wässer bedeutend schneller als harte, die gleichviel aggressive Kohlensäure enthalten, letztere können praktisch unschädlich sein. Weiterhin ist es nicht klar, wie nach den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts und der Dissoziationslehre eine Teilung der in der Lösung befindlichen freien Kohlensäure in zwei Teile, von denen nur eine Calciumcarbonat aufzulösen vermag, möglich ist. Ferner muß man beachten, daß Lösungen von Calciumbicarbonat in Wasser eine außerordentliche Beständigkeit besitzen, kein Carbonat abscheiden, sondern sich unbestimmt lange erhalten, auch in dem Fall, wenn der Gehalt an freier Kohlensäure bedeutend geringer ist als die zugehörige, ja sogar bei fast völliger Abwesenheit von freier Kohlensäure. Es erweist sich, daß die freie Säure, die das Calciumbicarbonat in Lösung hält, gar nicht nötig ist. Nach TILLMANS und HEUBLEIN können in 1 Liter keine freie Kohlensäure enthaltendem Wasser 5,06 mg „gebundene“ Kohlensäure, was 18,6 mg Calciumbicarbonat entspricht, vorhanden sein. Ähnliche Ziffern fanden auch SCHLÖSSING und BRUNS. Andererseits fanden TREADWELL und REUTTER, daß in 1 Liter Wasser sich 385 mg Calciumcarbonat auflösen können bei einem Partialdruck der Kohlensäure gleich Null.

Nach unseren eigenen Versuchen geht die Zersetzung von Calciumbicarbonat bei Zimmertemperatur nur in Gegenwart von Katalysatoren vor sich. Weder das Entfernen der freien Kohlensäure durch einen Luftstrom, der durch eine Lösung von Ätznatron gegangen ist, noch energisches, andauerndes Schütteln der von freier Kohlensäure befreiten Bicarbonatlösung mit neutralen festen Körpern, wie z. B. Seesand, verändern im geringsten den Kalktiter der Lösung. Eine von freier Kohlensäure befreite Calciumbicarbonatlösung kann bei einigen Vorsichtsmaßregeln unbestimmt lange Zeit erhalten werden und nur Hinzufügung von Katalysatoren führt zu schneller Zersetzung.

Der beste Katalysator zur Zersetzung des Bicarbonats ist Marmorpulver. Gute katalytische Wirkung hat auch Eisenpulver. Nach Einführen von festem kohlensaurem Kalk in die von Kohlensäure befreite Bicarbonatlösung verkleinert sich der Titer derselben merklich.

Der Auflösungsprozeß des Calciumcarbonats in aggressivem Wasser und ebenso auch der entgegengesetzte Prozeß, die Zersetzung des Bicarbonats und das Ausfallen von Calciumcarbonat aus Wasser,

welches keine aggressiven Eigenschaften hat, erfolgt unter denselben Bedingungen, nämlich bei Berührung der Lösung mit der festen Phase. Alles, was die eine der beiden Reaktionen beschleunigt, wie Vergrößerung der Katalysatormenge, intensives Schütteln der Lösung und so weiter, beschleunigt im gleichen Maße auch die andere Reaktion. Wird das Schütteln der Calciumbicarbonatlösung mit Marmorpulver im geschlossenen Gefäß ausgeführt, so daß kein Austausch der freien Kohlensäure mit der äußeren Umgebung vor sich geht, so endet der Prozeß mit Eintritt eines bestimmten Gleichgewichtszustandes, welcher immer der gleiche bleibt, einerlei ob Auflösung von Carbonat und Verbrauch von freier Kohlensäure, oder das Gegenteil, Fällung von Carbonat und Ausscheidung freier Kohlensäure stattfindet. Der Gleichgewichtszustand hängt nur von den Mengenverhältnissen von Bicarbonat und freier Kohlensäure ab und durchaus nicht von der Schnelligkeit, mit welcher die Reaktion vor sich geht, d. h. nicht von der Menge des zugefügten Katalysators und der Intensivität des Schüttelns.

Daher ist Grund anzunehmen, daß sowohl die Zersetzung des Bicarbonats als auch die Auflösung des Carbonats nur in einer äußerst dünnen Schicht der Lösung vor sich geht, die unmittelbar an den Marmorteilchen anliegt, d. h. nur an der Grenzlinie der flüssigen und festen Phase. Die Einstellung des Gleichgewichts in der angeführten Grenzsicht erfolgt, wie es scheint, sehr schnell, in der übrigen Flüssigkeit gehen nur Diffusionsprozesse vor sich. Das erklärt auch, daß die Bestimmung der aggressiven Kohlensäure, die nach HEYER eine Woche bis zum Eintritt des Gleichgewichts braucht, in der Schüttelmaschine in 1 oder 2 Stunden beendet ist, bei genügender Katalysatormenge.

Die Beständigkeit des Bicarbonats bei Abwesenheit von freier Kohlensäure zeigt, daß ein unmittelbares statisches Gleichgewicht zwischen Bicarbonat und freier Kohlensäure nicht existiert, folglich ist das besagte Gleichgewicht ein kinetisches und darauf begründet, daß in der Berührungsschicht zwischen fester Phase und Lösung gleichzeitig zwei Prozesse vor sich gehen: Auflösung des Carbonats und Zerfall des Bicarbonats. In diesem Falle führt die Bestimmung der aggressiven Eigenschaften des Wassers zur Erforschung der Kinetik der angeführten Prozesse. Die Schnelligkeit der Karbonatauflösung, d. h. die Schnelligkeit der Bildung von Bicarbonationen, bei Vorhandensein von Carbonat und freier Kohlensäure, kann nach der Dissoziationslehre und dem Gesetz der Massenwirkung proportional



der Wasserstoffionenkonzentration in der Lösung angenommen werden. Die Frage führt also zur Erforschung der Schnelligkeit der umgekehrten Reaktion des Zerfalls des Bicarbonats.

#### Experimentelle Untersuchung der Kinetik der Reaktion des Zerfalls von Bicarbonat

Wenn auch in der Grenzschicht zwischen der flüssigen und festen Phase beide Reaktionen immer gleichzeitig vor sich gehen, so können die Versuche doch unter solchen Bedingungen angestellt werden, daß man die Schnelligkeit der Auflösung des Calciumcarbonats vernachlässigen kann. Wir werden solche Bedingungen dann haben, wenn wir in die der freien Kohlensäure beraubte Calciumcarbonatlösung eine genügende Menge Marmorpulver hineinbringen und einen von Kohlensäure befreiten starken Luftstrom durchblasen. Der Luftstrom bewirkt Mischung, was unbedingt nötig ist zur Vergrößerung der Diffusionsgeschwindigkeit und entfernt gleichzeitig die freie Kohlensäure, die sich beim Zerfall des Bicarbonats bildet.

Die Arbeitsweise war folgende. Es wurde eine Calciumbicarbonatlösung hergestellt durch Auflösen von Marmor in destilliertem, mit Kohlensäure gesättigtem Wasser. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung mit einem von Kohlensäure freien Luftstrom durchblasen zur Entfernung der freien Kohlensäure aus der Lösung. Das Durchblasen wurde so lange fortgesetzt, bis eine Probe der Lösung Färbung mit Phenolphthalein zeigte. Danach wurde in das 2,5—3 Liter Lösung enthaltende Glasgefäß 25 g fein gestoßenes und gesiebtes Marmorpulver gegeben. Die Lösung wurde durchgeschüttelt und das Durchblasen mit dem Luftstrom fortgesetzt. Nach bestimmten Zwischenräumen wurden je 150 cm<sup>3</sup> der trüben Flüssigkeit abgegossen auf ein Faltenfilter. Vom klaren Filtrat wurden 100 cm<sup>3</sup> genommen und mit 1/10 n. Salzsäure nach LUNGE titriert.

Die Resultate zeigten, daß der Zerfall des Bicarbonats wie eine Reaktion zweiter Ordnung verläuft. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = K_1 S (a - x)^2$$

wo  $K_1$  die wahre Konstante der Reaktion ist.  $S$  ist ein von der Diffusionsgeschwindigkeit abhängiger Faktor, der eingeführt wurde, weil die Reaktion in einem heterogenen Medium verläuft; die Größe von  $S$  ist abhängig von der Menge des zugefügten Katalysators, von seinem Zerkleinerungsgrad und von der Intensität des Schüttelns; im Verlaufe eines Versuches kann  $S$  ungefähr konstant gehalten werden.  $a$  und  $x$

bedeuten die Anfangsmenge von Bicarbonat in der Lösung und die bis zum Moment  $t$  zersetzte Menge, ausgedrückt in molekularen Konzentrationen. Für die Konstante zweiter Ordnung haben wir den Ausdruck:

$$K_1 S = \frac{x}{t a (a - x)}.$$

Letztere Gleichung nach  $x$  aufgelöst, gibt

$$x = \frac{K_1 S a^2 t}{1 + K_1 S a t}.$$

In der zweiten und dritten Kolonne der Tabelle 1 ist die Bicarbonatkonzentration in Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure ausgedrückt, die zur Titration von 100 cm<sup>3</sup> Lösung nach LUNGE erforderlich sind. Diese Menge ist zahlenmäßig gleich der molaren Konzentration des Bicarbonats, 1000mal vergrößert. Wir nehmen weiter an, daß  $a$  und  $x$  die Zahl der Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$  n. Säure bedeuten, welche auf 100 cm<sup>3</sup> der zu untersuchenden Lösung kommen. Dann ist die Konstante:

$$K_1 S = \frac{1000 x}{t a (a - x)}.$$

Man sieht, daß während eines einstündigen Durchlassens von von Kohlensäure freier Luft der Titer der Bicarbonatlösung sich fast nicht verändert. Der Zerfall beginnt erst im Moment der Einführung des Katalysators. In der Tabelle 1 tritt die Gesetzmäßigkeit noch nicht mit voller Augenfälligkeit hervor, weil es scheint, daß die Konstante gegen Ende der Reaktion abnimmt. Das erklärt sich dadurch, daß man den Moment der Einführung des Katalysators nicht als Anfangsmoment annehmen darf, weil die Einführung des Katalysators und das Umrühren der Lösung Zeit erfordert, und außerdem wird im Anfang eine geringe Abweichung von dem richtigen Reaktionsverlauf beobachtet. In der Tabelle 2 ist eine Umrechnung desselben Versuchs angeführt, derart, daß als Anfangsmoment derjenige gewählt wurde, der 30 Minuten nach Einführung des Katalysators eintrat. Auf diese Weise wird eine genügende Beständigkeit der Konstante offenbar und eine Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Werte für  $x$ , und zwar eine vollständig genügende, wenn man beachtet, daß die Reaktion in einem heterogenen System vor sich geht.

Zur Berechnung der Größe von  $x$  ist der mittlere Wert der Konstante  $K_1 S$  genommen. Wir sehen also, daß hier keine einfache



Kristallisation einer übersättigten Lösung vor sich geht, sondern eine wohl definierte chemische Reaktion zweiter Ordnung.

Tabelle 1

$t$ in Minuten	$x$	$a - x$	$K_1 S = \frac{1000 x}{t a (a - x)}$
0		15,15	
30		15,15	
60		15,1	25 g Marmorpulver zugefügt
10	4,45	10,65	2,649
21	6,25	8,85	2,252
30	7,35	7,75	2,119
40	8,35	6,75	2,053
60	9,8	5,3	2,053
80	10,7	4,4	2,053
100	11,25	3,85	1,921
120	11,7	3,4	1,854
160	12,38	2,72	1,874
200	12,88	2,22	1,921
240	13,18	1,92	1,894

Tabelle 2

$t$ in Min.	$a - x$	$x$ gefunden	$K_1 S = \frac{1000 x}{a t (a - x)}$	$x$ berechnet $\frac{K_1 S a^2 t}{K_1 S t a + 1}$
0	7,75	0	—	—
10	6,75	1,0	1,911	0,99
30	8,30	2,45	1,988	2,37
50	4,4	3,35	1,965	3,28
70	3,85	3,9	1,867	3,92
90	3,4	4,35	1,835	4,41
130	2,72	5,03	1,836	5,09
170	2,22	5,53	1,890	5,53
210	1,92	5,83	1,866	5,85

Mittelwert = 1,895

Um die Beständigkeit der Konstante  $K_1 S$  zu vergleichen, bringen wir die Ergebnisse eines anderen Versuches, der unter etwas anderen Bedingungen ausgeführt wurde (eine andere Wasserstrahlpumpe, andere relative Mengen von Flüssigkeit und Katalysator). Die Resultate sind in Tabelle 3 angeführt. Wir sehen, daß infolge Veränderung der Größe  $S$  die Konstante  $K_1 S$  der Reaktion eine etwas andere ist, aber unter den Bedingungen des zweiten Versuches bleibt sie ungefähr beständig, so daß wir wieder eine befriedigende Übereinstimmung haben zwischen den gefundenen und berechneten Werten von  $x$ .

Tabelle 3

$t$ in Min.	$a - x$	$x$ gefunden	$K_1 S$	$x$ berechnet
0	6,1	0	—	—
30	4,6	1,8	1,782	1,44
60	3,76	2,34	1,700	2,33
90	3,2	2,9	1,651	2,93
120	2,72	3,38	1,698	3,37
180	2,15	3,95	1,674	3,96
240	1,8	4,3	1,631	4,34

Mittelwert = 1,689

Als Nullpunkt ist wieder der Moment angenommen, der 30 Min. nach Einführung des Katalysators eintritt. Bei derartigen Versuchen ist das Durchblasen eines genügend starken, von Kohlensäure vollständig befreiten Luftstroms unbedingt nötig. Widrigenfalls kann die Auflösungsgeschwindigkeit des Karbonats nicht vernachlässigt werden, besonders zum Schluß des Prozesses, wenn die Konzentration des unzersetzten Bicarbonats eine geringe wird; als Resultat kann man zum Schluß des Versuchs eine deutliche Verkleinerung der Konstante erhalten.

Weiter wurde die Zerfallgeschwindigkeit des Calciumbicarbonats in Gegenwart von Magnesium erforscht. Als absolute und relative Mengen wurden von Calcium und Magnesium solche genommen, die am häufigsten in natürlichen Wässern vorkommen. Der dritte Versuch verlief unter denselben Bedingungen wie die beiden ersten.

Tabelle 4

Ca + Mg

$t$ in Min.	Die gesamte Alkalität in 100 cm <sup>3</sup> Lösung (Titrierung nach LUNGE)	Die äquivalente Konzentration Calciumionen $a - x$	$x$	$K_1 S$
0	6,7	4,8	—	—
30	5,95	4,05	0,75	1,286
60	5,3	3,4	1,40	1,429
90	4,8	2,9	1,9	1,516
120	4,5	2,6	2,2	1,469
180	4,02	2,12	2,68	1,463
240	3,73	1,83	2,97	1,409

Bei der Titration von 100 cm<sup>3</sup> Anfangslösung nach LUNGE sind 8,65 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure erforderlich. In 100 cm<sup>3</sup> der Lösung waren 3,8 mg Magnesiumoxyd (MgO) vorhanden, was 1,9 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  n. Salzsäure entspricht. Nach Beendigung des Versuchs wurde der Magnesium-



gehalt in der Lösung von neuem bestimmt, wobei wieder die vorige Menge 3,8 mg gefunden wurde, gerechnet auf Magnesiumoxyd in 100 cm<sup>3</sup>. Der Prozeß verläuft wieder wie eine Reaktion zweiter Ordnung (vgl. Tabelle 4), wenn man nur die Calciumkonzentration beachtet oder richtiger die Konzentration desjenigen Teiles der Bicarbonationen, welche den Calciumkonzentrationen entspricht. Die Konstante  $K_1 S$  ist auch hier ausgesprochen beständig.

Die Versuche weiter unten zeigen, daß auch metallisches Eisen als Katalysator dienen kann beim Zersetzungsprozeß des Calciumbicarbonats. Als Katalysator wird am besten fein zerkleinertes Eisen genommen. Wir benutzten das Präparat Ferrum limatum alcoholicum der Firma Merck. Als Ausgangsmaterial wurden von freier Kohlensäure befreite Bicarbonatlösungen genommen. Bei der Titration der Ausgangslösung nach LUNGE waren 6,4 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  HCl nötig.

Zwei Flaschen, in einer 5 g Marmorpulver, in der anderen 5 g Ferrum limatum, wurden bis zum Stöpsel mit der Ausgangslösung angefüllt, fest verschlossen und 40 Minuten auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach der angegebenen Zeit wurde der Inhalt der Flaschen auf ein Filter gegossen und im Filtrat der Gehalt des Bicarbonats nach LUNGE bestimmt.

100 cm<sup>3</sup> der ersten Lösung verlangten 5,52 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  n-Salzsäure.

100 cm<sup>3</sup> der zweiten Lösung verlangten 6,2 cm<sup>3</sup> dezinormale Säure. Das Eisen wirkt also schwächer als das Marmorpulver.

Der Versuch wurde auf folgende Weise wiederholt. 100 cm<sup>3</sup> der Ausgangslösung verlangten 7,25 mg  $\frac{1}{10}$  HCl nach LUNGE. Mit dieser Lösung wurden nach der angegebenen Art vier Flaschen gefüllt. Dabei erhielt:

Gefäß Nr. 1 10 g Ferrum limatum und war 1 Stunde in der Schüttelmaschine. Danach verlangten 100 cm<sup>3</sup> der filtrierten Lösung 4,8 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  HCl.

Flasche Nr. 2 enthielt 5 g Ferrum limatum und war 1 Stunde in der Schüttelmaschine.

100 cm<sup>3</sup> der filtrierten Lösung verlangten 5,02 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  HCl.

Flasche Nr. 3 enthielt 5 g Ferrum limatum und war 2 Stunden in der Schüttelmaschine.

100 cm<sup>3</sup> des Filtrats verlangten 4,5 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  n-HCl. In 100 cm<sup>3</sup> Filtrat wurden 3,2 mg Eisenoxydul (FeO) gefunden.

Flasche Nr. 4 (die Kontrolle) enthielt 10 g gesiebten, gewaschenen und geglühten Seesand und war 2 Stunden in der Schüttelmaschine. 100 cm<sup>3</sup> des Filtrats verlangten 7,2 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  n-HCl.

Die angeführten Versuche beweisen die katalytische Wirkung des metallischen Eisens auf Bicarbonatlösung. Die Erforschung der Zerfallsgeschwindigkeit des Bicarbonats bei Gegenwart von Eisen hat kein theoretisches Interesse wegen der Kompliziertheit der erhaltenen Beziehungen.

#### Theoretische Bemerkungen zur Auflösungsgeschwindigkeit des Karbonats

Wie angeführt, fand TREADWELL, daß die Löslichkeit des Calciumbicarbonats in Wasser, wenn der Partialdruck der Kohlensäure über der Lösung gleich Null ist, in einem Liter 385 mg Ca (HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> beträgt. Anders gesagt, die molare Konzentration der Calciumionen ist  $[Ca^{++}] = 2,37 \cdot 10^{-3}$ . Nach unseren Beobachtungen kann man bei vorsichtiger Arbeit eine noch größere Menge Calciumbicarbonat in Lösung halten.

Das  $p_H$  der Bicarbonatlösungen ist, wie bekannt, gleich 8,4 oder  $[H^+] = 4 \cdot 10^{-9}$ . Diese Größe kann auch für die Calciumbicarbonatlösung angenommen werden. Aber entsprechend der bekannten Gleichung  $HCO_3' \rightleftharpoons H^+ + CO_3''$  enthält die Bicarbonatlösung auch Carbonationen, wobei die Dissoziationskonstante der Bicarbonationen gleich  $6 \cdot 10^{-11}$  ist. Wenn wir mit  $x$  die  $CO_3''$ -Ionenkonzentration und mit  $y$  die  $HCO_3'$ -Ionenkonzentration bezeichnen, so erhalten wir folgende Gleichungen:

$$4 \cdot 10^{-9} \cdot x = 6 \cdot 10^{-11} \cdot y \quad \text{und} \quad x + y = 2 \cdot 2,37 \cdot 10^{-3}.$$

Bei Auflösung der angeführten Gleichung finden wir

$$x = [CO_3''] = 7 \cdot 10^{-5}.$$

Daraus folgt, daß das Löslichkeitsprodukt ist:

$$[Ca^{++}] \cdot [CO_3''] = 7 \cdot 10^{-5} \cdot 2,37 \cdot 10^{-3} = 16,6 \cdot 10^{-8}.$$

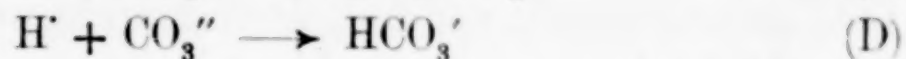
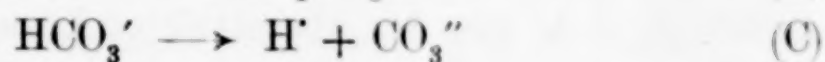
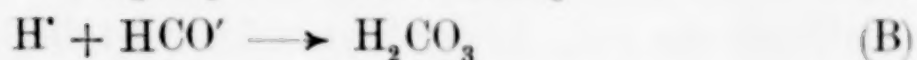
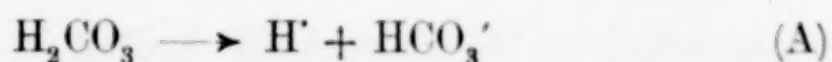
Indessen schwankt das Löslichkeitsprodukt  $[Ca^{++}] \cdot [CO_3'']$  nach den Angaben verschiedener Forscher zwischen  $1,06 \cdot 10^{-8}$  und  $0,81 \cdot 10^{-8}$ .<sup>1)</sup>

So haben wir das Recht anzunehmen, daß die Lösung wirklich stark übersättigt ist, aber nicht in bezug auf Bicarbonat, sondern in bezug auf Carbonat. Hierdurch erklärt sich die schnelle Fällung des Carbonats aus der Lösung in der Grenzschicht zwischen flüssiger und fester Phase.

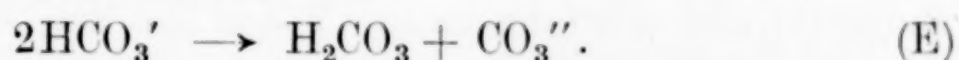
Zerlegen wir nun die Gesamtgleichung der Kohlensäuredissoziation in ihre Teilgleichungen und betrachten wir, wie die angeführten Reaktionen in der Grenzschicht der Flüssigkeit verlaufen.

<sup>2)</sup> LANDOLT, Tabellen.

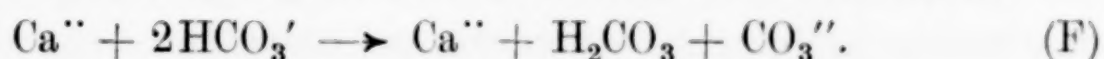




Bei Berührung der übersättigten Carbonatlösung mit der festen Phase kristallisiert das Carbonat momentan aus, das Ionengleichgewicht wird gestört, und es erfolgt eine Dissoziation der Bicarbonationen nach Gleichung (C). Die neugebildeten  $\text{CO}_3''$ -Ionen fallen gleichfalls aus, aber nur in dem Maße als die neugebildeten H-Ionen nach Gleichung (B) reagieren. Folglich wird die Fällungsgeschwindigkeit der  $\text{CO}_3''$ -Ionen von den Gleichungen (B) und (C) bestimmt, welche in der Summe die Reaktion



ergeben. Diese Reaktion ist bimolekular. Jedoch nimmt ein Teil der  $\text{HCO}_3'$ -Ionen, welcher der Menge der Magnesiumionen äquivalent ist, falls solche in der Lösung vorhanden sind, an der Reaktion (E) nicht teil. Die Reaktion (E) können wir auf folgende Art schreiben:



Die Reaktion (F) verläuft von links nach rechts, insofern Calciumcarbonat aus der Lösung ausfällt. Wenn man die ganz natürliche Voraussetzung macht, daß die Calciumcarbonatfällung viel schneller erfolgt als die  $\text{CO}_3''$ -Ionenbildung und die Bildung der undissoziierten  $\text{H}_2\text{CO}_3$ -Moleküle, so wird es verständlich, daß die Reaktion (F) wie eine Reaktion zweiter Ordnung verlaufen muß.

Im Resultat erhalten wir: die Schnelligkeit der Zersetzung des Calciumbicarbonats ist der zweiten Potenz der Calciumionenkonzentration proportional, wenn die Reaktion so verläuft, daß die Schnelligkeit der Reaktion (D) vernachlässigt werden kann.

Die Reaktionen (A) und (D) bedingen die Geschwindigkeit des umgekehrten Vorganges, des Überganges von Carbonat in Bicarbonat. Wenn aber die Wasserstoffionen aus der Lösung nicht in die Grenzschicht übertreten würden, so könnte die Schnelligkeit der Reaktion (D), welche den umgekehrten Vorgang bedingt, vernachlässigt werden. Deshalb kann die Schnelligkeit der Reaktion (D) der Menge der Wasserstoffionen, die aus der Lösung austreten, als proportional angenommen werden, d. h. proportional der Wasserstoffionenkonzentration in der Lösung. Es treten also in die Grenzschicht aus der Lösung Wasserstoff- und Bicarbonationen über, und entsprechend

ihrer relativen Menge geht der Prozeß in gerader oder umgekehrter Richtung vor sich. In der Grenzschicht ist die Karbonatlösung immer gesättigt, d. h. aus der übersättigten Lösung verschwinden die Ionen  $\text{CO}_3''$  augenblicklich, und falls sie verbraucht werden, gehen sie ebenso augenblicklich aus der festen Phase in die Lösung. Man kann also auf Grund der angeführten Bemerkungen über die Verlaufsbedingungen der Reaktionen (A), (B), (C), (D) in der Grenzschicht folgende Gleichung für die Schnelligkeit der geraden und umgekehrten Reaktion schreiben:

$$V_t = S' \{ [\text{H}'] - K_1 a^2 \}, \quad (1)$$

wo  $[\text{H}']$  und  $a$  die Konzentration der Wasserstoff- und Bicarbonationen im Moment  $t$  und  $S'$  ein Faktor ist, der von den Diffusionsbedingungen abhängt. Beide Glieder des rechten Teiles der Gleichung (1) sind Zeitfunktionen. Wenn das Wasser nur Calciumbicarbonat und freie Kohlensäure in Lösung hält, so ist entsprechend dem Gesetz der Massenwirkung  $[\text{H}'] = K_2 \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3']}$ . Bezeichnen wir mit  $a$  die Anfangskonzentration des Bicarbonats, mit  $b$  die Anfangskonzentration der freien Kohlensäure, mit  $x$  die Menge der zur Auflösung des Karbonats im Moment  $t$  verbrauchten Kohlensäure. In diesem Falle ist  $[\text{H}']_t$  die Konzentration der Wasserstoffionen im Moment  $t$  gleich  $K_2 \frac{b-x}{a+2x}$  und die Gleichung (1) verwandelt sich in die Gleichung

$$V_t = \frac{dx}{dt} = S' \left\{ K_2 \frac{b-x}{a+2x} - K_1 (a+2x)^2 \right\}. \quad (2)$$

$K_2$  in der Gleichung (2) ist nichts anderes als die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure, gleich  $3 \cdot 10^{-7}$ .

Betrachten wir einige Spezialfälle der Gleichung (2). Nehmen wir an, daß  $\frac{dx}{dt} = 0$  ist. Dies findet statt, wenn Gleichgewicht eintritt und die Schnelligkeit des Zerfalls des Bicarbonats gleich der Schnelligkeit der Auflösung des Carbonats ist. In diesem Falle folgt aus Gleichung (2)

$$K_2 \frac{b-x}{a+2x} = K_1 (a+2x)^2$$

oder anders

$$b-x = \frac{K_1}{K_2} (a+2x)^3. \quad (3)$$

Das ist dieselbe Gleichung, deren graphische Darstellung die bekannte empirische Kurve von TILLMANS und HEUBLEIN ist.  $x$  in der



Gleichung (3) bedeutet die sogenannte aggressive Kohlensäure, die zur Auflösung des Carbonats verbraucht wird vom Anfang der Reaktion bis zum Moment des Gleichgewichtseintritts. Die Resultate, die TILLMANS erhielt, sind somit ein Spezialfall der allgemeinen Gesetzmäßigkeit, die in Gleichung (2) ausgedrückt ist.

Nehmen wir ferner an, daß  $t$  und  $x$  unendlich klein sind, d. h. betrachten wir den Auflösungsprozeß im Anfangsmoment, dann geht aus der Gleichung (2) hervor:

$$V_0 = \frac{dx}{dt} = S' \left\{ K_2 \frac{b}{a} - K_1 a^2 \right\} = \frac{S' K_2}{a} \left\{ b - \frac{K_1}{K_2} a^3 \right\}. \quad (4)$$

Um die Konstante  $K_1$  zu bestimmen, nehmen wir wieder  $V_0 = 0$  an, d. h. wir nehmen an, daß Gleichgewicht stattfindet. Dann erhalten wir die Gleichung  $b = \frac{K_1}{K_2} a^3$ , welche identisch ist mit der Gleichung AUERBACH's:  $\text{fr. CO}_2 = \left( \frac{\text{geb. CO}_2}{K} \right)^3$  und nur in anderen Einheiten ausgedrückt ist. Die Größe  $K$  ist nach AUERBACH gleich 34. Nehmen wir wieder an, daß  $a$  und  $b$  die Konzentrationen von Bicarbonat und freier Kohlensäure in Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$  n-HCl und NaOH-Lösung bedeuten, die zur Titration von 100 cm<sup>3</sup> der Bicarbonatlösung mit den Indikatoren Methylorange und Phenolphthalein nötig sind. Mit anderen Worten, wir nehmen an, daß  $a = 1000 [\text{HCO}_3']$  und  $b = 1000 [\text{H}_2\text{CO}_3]$ .

Dann bekommen wir, wenn wir den Ausdruck  $\frac{K_1}{K_2}$  mit der Konstanten AUERBACH's vergleichen, in unseren Bezeichnungen ausgedrückt  $\frac{K_1}{K_2} = 6,157 \cdot 10^{-3}$ . Weil aber  $K_1 = 3 \cdot 10^{-7}$  ist, so haben wir

$$K_1 = 18,47 \cdot 10^{-10}.$$

Nehmen wir an, daß Wasser, das Bicarbonat und freie Kohlensäure enthält, n-mal mit kohlensäurefreiem destillierten Wasser verdünnt wird.

Aus Gleichung (4) folgt

$$\frac{dx}{dt} = S' \left\{ K_2 \frac{b}{a} - \frac{K_1}{n_2} a^3 \right\},$$

d. h. die resultierende Geschwindigkeit der Karbonatauflösung und folglich die Aggressivität des Wassers ist stark erhöht, was in Wirklichkeit auch beobachtet wird.

**Ableitung eines wirklichen Maßes der Aggressivität des Wassers**

Die oft geäußerte Ansicht, daß die in Bicarbonatlösungen enthaltene freie Kohlensäure aus zwei Teilen besteht, von welchen der eine Teil sich im Gleichgewicht mit dem Calciumbicarbonat befindet und nicht fähig ist Calcium zu lösen, während der andere Teil aggressiv wirksam ist, diese Ansicht ist theoretisch nicht begründet. Die freie Kohlensäure kann man nicht teilen in zugehörige und aggressive; die ganze Kohlensäure ist gleich und wirkt aktiv, soweit sie dissoziiert ist. Aus der vorstehenden Darlegung geht hervor, daß die Versuche der verschiedenen Forscher erklärt werden können durch das Zusammenwirken zweier Prozesse, die in entgegengesetzter Richtung verlaufen, von denen der eine (die Auflösung) proportional ist der H-Ionenkonzentration und der andere (die Fällung) proportional ist dem Quadrat der Calciumionenkonzentration.

Auch wenn wir die „aggressive“ und „zugehörige“ Kohlensäure nur als ein rein empirisches Verfahren zur praktischen Bestimmung der Aggressivität des Wassers ansehen, so muß auch in diesem Falle die Bedeutung eines solchen Verfahrens eingeschränkt werden. Wenn in 1 Liter Wasser  $n$ /mg aggressive Kohlensäure enthalten sind, so hat das Bedeutung nur für die qualitative Charakteristik des Wassers, und besagt nur, daß das Wasser überhaupt aggressive Wirksamkeit besitzt, aber die Anzahl der Milligramme aggressiver Kohlensäure kann nicht als Maß der Aggressivität dienen.

Die Bestimmung der Menge der aggressiven Kohlensäure hätte dann eine Bedeutung, wenn wir nur das Resultat eines lange andauernden Prozesses wissen wollten unabhängig davon, wieviel Zeit zur Beendigung des Prozesses nötig ist und wenn im Verlauf dieser ganzen Zeit ein Austausch von Kohlensäure zwischen der Lösung und der Umgebung unmöglich wäre. Es ist klar, daß wir solche Bedingungen nur in den künstlichen Laboratoriumsbedingungen haben, bei der Bestimmung der „aggressiven“ Kohlensäure nach HEYER. Unter natürlichen Bedingungen bei der Berührung natürlicher Wässer mit Betonbauten ist gerade die Schnelligkeit der zerstörenden Einwirkung wichtig, ein abgeschlossener Prozeß ist nicht zu verwirklichen. Daher ist das wahre Maß der Aggressivität des Wassers die Schnelligkeit seiner zerstörenden Wirkung, d. h. die Größe  $d x/d t$ . Das ist klar im Falle fließenden Wassers, wo die Schnelligkeit der Auflösung des Carbonats oder Eisens konstant ist. Aber auch im Falle des stehenden Grundwassers ist das wahre Maß der Aggressivität die Größe  $d x/d t$ . In der Tat ändert sich die Zusammensetzung stehender Wässer infolge



von atmosphärischen Niederschlägen, es besteht ein beständiger Austausch der Kohlensäure zwischen dem stehenden Wasser einerseits und dem Boden und der Atmosphäre anderseits. Deshalb kann ein endgültiges Gleichgewicht niemals erreicht werden, und eine mögliche Verringerung der Aggressivität des Wassers kann nur auf dem Wege von wiederholten Bestimmungen der Größe  $d x / d t$  gefunden werden, sie kann nicht abgeleitet werden aus den Bestimmungen der „aggressiven“ Kohlensäure. Die Größe  $V_0 = \frac{d x}{d t}$  wird durch die Gleichung (4)

bestimmt. Da der Faktor  $S'$  abhängig ist nur von den Bedingungen der Berührung des Wassers mit dem festen Carbonat und unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der Lösung, so müssen wir als Maß der Aggressivität des Wassers die Größe  $V_0/S'$  annehmen.

Die Gleichung (1) kann man, nach Ersatz von  $K_1$  durch seinen Zahlenwert, folgendermaßen schreiben:

$$\frac{V_0}{S'} = [H'] - 18,47 \cdot 10^{-10} a^2. \quad (5)$$

Die Differenz  $\{[H'] = 18,47 \cdot 10^{-10} \cdot a^2\}$  werden wir mit  $[H']_{agr.}$  bezeichnen. So haben wir als Maß der Aggressivität des Wassers:

$$\frac{V_0}{S'} = [H']_{agr.} \quad (6)$$

$[H']_{agr.}$  [berechnet nach (5)] ist ein Teil der Gesamtmenge der Wasserstoffionenkonzentration in der Lösung. Das darf man aber nicht so verstehen, als wäre nur eine den Wasserstoffionen entsprechende  $[H']_{agr.}$ -Menge aktiv; die ganze Menge der H-Ionen ist gleich aktiv, aber die aktive Wirkung eines Teiles der H-Ionen wird durch Bicarbonatzersetzung kompensiert, während der andere Teil, entsprechend  $[H']_{agr.}$  unkompensiert bleibt. Im Falle von nicht aggressivem Wasser ist  $[H']_{agr.}$  negativ, das bedeutet, daß das Resultat des Fällungsprozesses des Bicarbonats kompensiert werden könnte durch die fehlende Menge von Wasserstoffionen  $[H']_{agr.}$ .

Wenn wir an Stelle von  $K_1$  und  $K_2$  ihre Zahlenwerte einsetzen, so erhalten wir aus Gleichung (4) einen Ausdruck, welcher  $[H']_{agr.}$  auszurechnen gestattet aus den Konzentrationen der freien Kohlensäure und des Bicarbonats:

$$[H']_{agr.} = 3 \cdot 10^{-7} \frac{b - 6,157 \cdot 10^{-3} \cdot a^3}{a} \quad (7)$$

Wenn in der wäßrigen Lösung Magnesium vorhanden ist, so ist  $[H']_{agr.}$ , nach folgender Formel zu berechnen:

$$[H']_{agr.} = 3 \cdot 10^{-7} \frac{b - 6,157 \cdot 10^{-3} \cdot a^2(a + c)}{a + c}, \quad (8)$$

wo  $c$  der Teil der Bicarbonationen ist, welcher den in der Lösung vorhandenen Magnesiumionen entspricht.

Der Bequemlichkeit halber führen wir noch eine Bezeichnung ein: wir bezeichnen mit  $p_{agr.}$  den negativen dekadischen Logarithmus der Größe  $[H']_{agr.}$ .

$p_{agr.}$  wollen wir den Exponenten der „Aggressivität“ des Wassers nennen.

Als Beispiel geben wir eine vergleichende Charakteristik des Wassers mittels der Menge „aggressiver“ Kohlensäure und auch vermittle der Größen  $[H']_{agr.}$  und  $p_{agr.}$ . In der Tabelle 5 sind die ersten vier Kolumnen ein Auszug aus der Tabelle 1 der Arbeit von TILLMANS und HEUBLEIN<sup>1)</sup>, die folgenden vier Kolumnen geben die entsprechenden Größen aggressiver Kohlensäure, pH,  $[H']_{agr.}$  und  $p_{agr.}$ . Das Bicarbonat ist ausgedrückt in Milligramm „gebundener“  $CO_2$  auf 1 Liter, die freie und aggressive  $CO_2$  ebenfalls in Milligramm auf 1 Liter. Die aggressive Kohlensäure ist gleich der Differenz der „gebundenen“ Kohlensäure vor und nach Zufügung von Marmor und gleich der Differenz der freien Kohlensäure. Diese beiden Differenzen in den Versuchen von TILLMANS und HEUBLEIN entsprechen einander in den Grenzen der Versuchsfehler.

Tabelle 5

Nr.	Gebundenes $CO_2$ nach LUNGE		Frei $CO_2$ titriert mit Calciumhydrat		Aggressives $CO_2$ in mg auf 1 Liter	$p_h$	$[H']_{agr.}$	$p_{agr.}$
	vor	nach Zufügung des Marmors	vor	nach Zufügung des Marmors				
1	30	35,5	6,02	0,462	5,5	7,52	$2,66 \cdot 10^{-8}$	7,57
2	30	41,5	12,4	0,925	11,5	7,21	$5,84 \cdot 10^{-8}$	7,23
3	30	45,8	16,2	1,39	15	7,09	$7,82 \cdot 10^{-8}$	7,11
4	92,4	89,9	14,8	16,5	—	7,62	$-8,6 \cdot 10^{-9}$	—
5	92,4	92,4	18,5	18,9	—	7,52	$-2,6 \cdot 10^{-9}$	—
6	92,4	98,5	29,2	23,9	5,3	7,32	$1,5 \cdot 10^{-8}$	7,83
7	92,4	105,3	43,5	30,6	12,9	7,15	$3,81 \cdot 10^{-8}$	7,42
8	120	130,24	71,23	60,88	10,35	7,05	$3,39 \cdot 10^{-8}$	7,47
9	150	167,0	145	127,5	17,5	6,84	$5,9 \cdot 10^{-8}$	7,23

In dieser Tabelle sehen wir, ein wie wenig zuverlässiges Maß der Aggressivität des Wassers die Zahl der Milligramme aggressiver Kohlensäure in einem Liter ist. So haben die Wässer Nr. 2 und Nr. 9 fast die gleiche Aggressivität ungeachtet dessen, daß im Wasser Nr. 9

<sup>1)</sup> TILLMANS u. HEUBLEIN, Gesundheits-Ingenieur 3 (1912), 672.



der Gehalt an aggressiver Kohlensäure und die H-Ionenkonzentration bedeutend größer ist. Das Wasser Nr. 2 wirkt viel aggressiver im Vergleich mit Nr. 7, obwohl in ihm der Gehalt an aggressiver Kohlensäure und H-Ionen geringer ist. Ebenso wirken die Wässer Nr. 1 und 6, die ungefähr gleiche Mengen aggressiver Kohlensäure enthalten, verschieden. Das Wasser Nr. 6, welches  $p_{agr.}$  mehr als 7,8 hat, kann als praktisch unschädlich angesehen werden. Wenn wir die Kolumnen für  $p_H$  und  $p_{agr.}$  vergleichen, bemerken wir, daß die Konstante  $p_{agr.}$  nicht weniger wichtig ist für die Charakteristik natürlicher Wässer als die Konstante  $p_H$ , weil  $p_{agr.}$  anzeigt, wie die Aggressivität eines großen Teiles der H-Ionen unkompensiert bleibt.

### Zusammenfassung

1. Es wurde festgestellt, daß die Zersetzung des Calciumcarbonats in wäßrigen Lösungen in breiten Konzentrationsintervallen bei Zimmertemperatur nur in Gegenwart von Katalysatoren vor sich geht. Als Katalysatoren wurden Marmorpulver und metallisches Eisen ausprobiert.

2. Die Zersetzung des Calciumbicarbonats in Gegenwart von festem kohlensauren Calcium geht als Reaktion zweiter Ordnung vor sich.

3. Der resultierende Prozeß der Auflösung von kohlensaurem Kalk durch aggressive Kohlensäure ist zusammengesetzt aus zwei Prozessen, die in entgegengesetzter Richtung verlaufen: die Auflösung, die proportional der Konzentration der H-Ionen ist und die Fällung, die proportional dem Quadrat der Calciumionenkonzentration ist. Die Forschungsergebnisse von TILLMANS und anderen Autoren gehen als Spezialfälle aus der angeführten Gesetzmäßigkeit hervor.

4. Die Teilung der freien Kohlensäure in „zugehörige“ und „aggressive“ hat keine theoretische Grundlage. In rein empirischem Sinne gibt das Berechnen der Konzentration der aggressiven Kohlensäure kein richtiges Maß für die Aggressivität des Wassers.

5. Es wurden die Größen  $[H'_{agr.}]$  und  $p_{agr.}$  eingeführt, die als genaues Maß der Aggressivität natürlicher Wässer dienen können.

**Moskau**, Staatliches Chemisch-Pharmazeutisches Forschungsinstitut. Analytische Abteilung.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. April 1930

## Die Bestimmung von Jodiden bei Vorhandensein anderer Halogene<sup>1)</sup>

Von S. W. GORBATSCHOFF und I. A. KASSATKINA

Mit 2 Figuren im Text

Der Zweck dieser Arbeit war, eine genügend schnelle Methode der Jodidbestimmung in Konzentrationen von 0,01 bis 0,0001 n bei Vorhandensein bedeutender Quantitäten von Bromiden und großer sich der Sättigung nähernden Quantitäten von Chloriden aufzufinden. Hierbei gingen die Autoren von der Beobachtung aus, daß die allgemein verbreitete Jodidbestimmungsmethode, die sogenannte Freseniusmethode, die in der Oxydation der Jodide durch Nitrit oder Nitrose besteht, nicht genügend genau ist.

Zwar ist es nicht die einzige in der Literatur bekannte Methode. Seit dem Erscheinen der ersten bedeutenden Arbeit über die Halogenbestimmung bei gleichzeitigem Vorhandensein derselben von G. VORTMANN im Jahre 1883 ist eine große Zahl der Lösung dieses Problems gewidmeter Arbeiten erschienen. Die analytischen Methoden entwickelten sich in zwei Richtungen. Einige Autoren begründeten ihre Forschungen auf dem Unterschied der Eigenschaften der Halogensilbersalze. Andere benutzten den Unterschied in der Oxydationsfähigkeit der Halogenwasserstoffsäuren.

Wir erwähnen hier nur einige der interessantesten Methoden. Als die scharfsinnigste und eleganteste der argentometrischen Methoden muß man die von PAMFIL<sup>2)</sup> vorgeschlagene Reaktion betrachten. Für die Jodidbestimmung bei Vorhandensein von Chloriden und Bromiden führt dieser Autor eine Ammoniaklösung von AgBr ein. Als Resultat dieser Substitutionsreaktion findet eine Ausscheidung von AgJ statt, welche gesammelt und abgewogen wird. Unter unseren Bedingungen, wo es sich um sehr geringe Mengen von Jodiden handelt, ist diese Methode leider nicht leicht anzuwenden. Außerdem ist die Gewichts-

<sup>1)</sup> Wurde vorgetragen am 14. Februar 1930 (Sitzung der Jodkommission).

<sup>2)</sup> PAMFIL, Z. anorg. u. allg. Chem. **133** (1923), 263; **138** (1924), 199.



analyse, die eine lange Reihe Bestimmungen erfordert, durch ihre Langsamkeit beschwerlich.

Wir können die kombinierte Methode von OLIVER CHICK<sup>1)</sup> nicht unerwähnt lassen; diese besteht darin, daß die jodide-, bromide- und chloridehaltige Lösung durch Silber titriert wird, wobei im ersten Teil der Reaktion als Indikator Stärkenitritpapier dient. Der Schluß der Titrierung der Jodide wird dadurch bestimmt, daß die Tropfen der Lösung durch die Ausscheidung von Jod keine dunkeln Flecke mehr auf dem Papier geben. Die Bromide werden mittels Ammoniak nachgewiesen. Diese Methode ist jedoch mangelhaft, weil der Indikator außerhalb der zu untersuchenden Lösung sich befindet und die Bestimmung mit Verlust einer gewissen Menge des zu untersuchenden Stoffes zusammenhängt.

Man muß die Einführung der Silberelektrode, als Indikator dieser Reaktion, als einen wesentlichen Erfolg konstatieren. Wie die Zusammenstellung der verschiedenen Methoden der Halogenbestimmung von KOLTHOFF und von BERK<sup>2)</sup> nachweist, unterscheidet sich diese Methode durch große, die gewöhnlichen praktischen Bedürfnisse übersteigende Genauigkeit. Eine gewisse Unvollkommenheit dieser Methode liegt in der Unbeständigkeit des Potentials auf dem Schluß der Titrierung der Jodide naheliegenden Gebiete, wie auch in der Langsamkeit des Verfahrens.

F. KIEFERLE und E. ERBACHER<sup>3)</sup> haben vorgeschlagen  $\text{AgNO}_3$  durch Quecksilberperchlorat zu ersetzen, allein dieses gibt nicht immer das gewünschte Resultat.

Wir müssen bemerken, daß die Methode farbiger Absorptionsindikatoren bei Vorhandensein von Halogenmischungen in großer Konzentration von Salzen nicht anwendbar ist.

Die Oxydationsmethoden bestanden ursprünglich darin, daß das durch irgendein Oxydationsmittel ausgeschiedene Jod abgeführt und im Destillat mit  $\text{AgNO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  bestimmt wird. F. A. GOUCH und BROOKS<sup>4)</sup> schlugen vor, die Jodide durch Kaliumnitrit in durch Schwefelsäure angesäuerter Lösung zu oxydieren und das ausgeschiedene Jod zu extrahieren.

---

<sup>1)</sup> O. CHICK, Journ. Soc. chem. Ind. **46** (1927), 327.

<sup>2)</sup> BERK, Z. analyt. Chem. **70** (1926), 369.

<sup>3)</sup> F. KIEFERLE u. E. ERBACHER, Biochem. Ztschr. **201** (1928), 305.

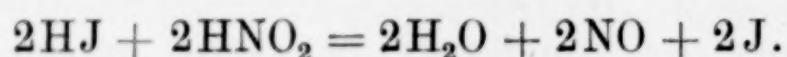
<sup>4)</sup> F. A. GOUCH u. BROOKS, Am. Journ. Science [3] **40** (1890), 283.

Bevor wir zur Untersuchung der Nitritmethode übergehen, erwähnen wir noch die elektrometrische Methode von HENRIXSON<sup>1)</sup>, die auch auf der Oxydation der Halogenwasserstoffsäuren begründet ist. Eine Reihe von Arbeiten<sup>2)</sup> in dieser Richtung haben die Zweckmäßigkeit der elektrometrischen Methode bestätigt, wobei eine Anzahl von Oxydationsmitteln vorgeschlagen wurden: Hypobromide, Jodate.

Leider findet man in der Literatur über die verschiedenen Modifikationen der Oxydationsmethode eine Reihe irrtümlicher Vorschläge z. B.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Perchlorate, Bromate als Oxydationsmittel für die Jodausscheidung, was nicht nur zu Oxydation der Jodide führt, sondern noch zur Oxydation anderer Stoffe.

Jetzt betrachten wir ausführlich die allgemein bekannte und in allen Lehrbüchern der analytischen Chemie angenommene Nitritmethode. Die Jodbestimmung nach dieser Methode besteht aus folgenden Operationen:

1. In angesäuerter Lösung werden die Jodide durch Nitrit oxydiert:



2. Das ausgeschiedene Jod wird mit Chloroform extrahiert.

3. Das Chloroform wird mit Wasser durchgewaschen.

4. Jod wird in Chloroform mit Natriumthiosulfat titriert.

In der Tat, die Nitrite oder Nitrose bei Konzentration von 0,01 bis 0,1 n oxydieren die Jodide nicht weiter, als es notwendig ist und oxydieren nicht die Bromide.

Wir machen darauf aufmerksam, daß außer Jod wir noch NO als Produkt der Reaktion haben. Schon aus der Arbeit von PLOTNIKOFF<sup>3)</sup> wurde bekannt, daß Nitrit in Konzentration von 0,00002 n 22mal die Konstante der Oxydationsreaktion der Jodide durch Luft erhöht.

Wie unsere Untersuchungen der Kinetik der Jodidoxydation durch Luft (zum Druck bereit) zeigen, kann die Oxydation durch Luft bei Vorhandensein entsprechender Katalysatoren eine außerordentliche Höhe erreichen. Unter anderem beschleunigen Nitrite und Stickstoffoxyde in so geringer Konzentration wie 0,0000006 diese Reaktion um fünfmal.

Diese katalytische Wirkung kann mit der Anschaulichkeit eines Demonstrationsversuches bewiesen werden, wenn wir das Titrieren in entgegengesetzter Richtung ausführen.

<sup>1)</sup> HENRIXSON, Journ. Am. chem. Soc. **43** (1921), 17.

<sup>2)</sup> WILLARD u. FENWICK, Journ. Am. chem. Soc. **45** (1923), 623.

<sup>3)</sup> FORBES, GLASS und R. FUOSS, Journ. Am. Ch. Soc. **47** (1925), 2892.



Wir bestimmen jodometrisch die Konzentration des Nitrits.

Zu der angesäuerten Lösung des Jodids fügen wir einige Kubikzentimeter der Nitritlösung bei und titrieren das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat und Stärke als Indikator.

Praktisch ist es unmöglich, dieses Titrieren zu Ende zu führen. Die entfärbte Lösung erhält sofort nach einmaligem Schütteln wieder eine dunkelblaue Farbe. Dies alles zeigt uns, wie wichtig für den Erfolg der Analyse es ist, sich von den Stickstoffoxyden zu befreien.

Indes ist es nicht schwer zu beweisen, daß die Stickstoffoxyde in bedeutenden Mengen mit Chloroform extrahiert werden können. Dieses kann folgenderweise bewiesen werden. Die angesäuerte 0,1 n- $\text{NaNO}_2$ -Lösung wird mit Chloroform geschüttelt. Mit einem Scheidetrichter wird das Chloroform von der Wasserschicht getrennt. Damit in die für die weiteren Prüfungen entnommene Chloroformprobe keine Spuren der Wasserphase geraten, taucht man in die Chloroformschicht ein am Ende eines Röhrchens geblasenes kleines Glaskügelchen, das mit einer dünnen Schicht Paraffin bedeckt ist. Solch ein Kügelchen wird mit Chloroform angefeuchtet und kann durch das Wasser nicht angefeuchtet werden. Dieses Kügelchen wird mit einem Glasstäbchen zerbrochen und eine neue Chloroformprobe wird mittels einer Pipette mit einer Kapillaren genommen. Die entnommene Probe wird mit der saueren Jodidlösung vermischt. Reichliche Jodausscheidung zeigt das Vorhandensein von Stickstoffoxyden an. Wenn wir dies Chloroform mit einem gleichen Volumen Wasser waschen, können sogar nach fünf Waschungen bedeutende Mengen von Stickstoffoxyden nachgewiesen werden.

Auf solche Weise, indem wir Jod mit Chloroform extrahieren, extrahieren wir gleichzeitig auch die Stickstoffoxyde. Indem wir die Stickstoffoxyde mit Wasser herauswaschen, waschen wir auch das Jod heraus. Zwar, wenn wir nicht den Zeitverlust in Betracht nehmen, können wir durch wiederholte Waschungen und Extrahierungen aus den Waschwässern den Umstand ausnutzen, daß der Verteilungskoeffizient von Jod zwischen Chloroform und Wasser größer ist als bei Stickstoffoxyden, und auf solche Weise erhalten wir die Möglichkeit, schließlich die obenerwähnten Fehler zu vermeiden.

Das Vorkommen der obenerwähnten Möglichkeiten von Fehlern führte zur Feststellung praktischer Vorschriften, welche durch strenge Beobachtung gewisser Regeln die Mängel der Methode zu kompensieren streben sollen. Die Hinweise dieser Vorschriften sind zweierlei:

1. Eine bedeutende Zahl Waschungen und Extrahierungen. Dieses führt, wie wir gesehen haben, zur Abwaschung von Jod, was teilweise und zufällig durch die zurückbleibenden Stickstoffoxyde kompensiert wird. 2. Beifügung möglichst kleiner — gewöhnlich kleiner als theoretische — Nitritmengen. Diese Forderung steht im logischen Widerspruch mit der ganzen Idee der Methode. Die Methode ist auf der Anwendung eines Überschusses des Oxydationsmittels basiert, nämlich eines solchen, welches die anderen Halogene nicht oxydiert und die Jodide nicht weiter, als zum Molekularjod. In der Praxis aber empfiehlt es sich, das Oxydationsmittel mit einer solchen Vorsicht beizumengen, als ob wir ein unmittelbares Titrieren mittels desselben durchführten. Dies alles führt zu einem großen Zeitverlust, verbunden mit den obenerwähnten Fehlern.

Unter solchen Umständen sind wir zur Auffindung neuer Methoden geschritten. Wir erwähnen hier, daß uns die Konzentration der Jodide im Intervall von 0,01—0,0001 n interessierten. Zunächst stellten wir fest, daß die Ferrisalze, z. B.  $\text{FeCl}_3$ -Bromide und -Chloride nicht oxydierten. Das Eisenoxyd hat vor dem Nitrit den Vorteil, daß die Produkte der Reaktion mittels der nichtwäßrigen Lösungsmittel nicht extrahiert werden. Das Oxydationsmittel ist reichlich zu nehmen (20mal mehr als laut Theorie). Dies beschleunigt die Reaktion und führt nicht zu unerwünschten Oxydationsprodukten. Jedoch zeigten unsere Messungen, daß die Salze des Eisens auch als vortreffliche Katalysatoren bei der Oxydation der Jodide durch Luft wirken. Deshalb ist dieses Oxydationsmittel zu vermeiden, wenn die zu analysierende Lösung oberflächlich aktive Stoffe enthält, die ein bedeutendes Emulgieren in der extrahierten Flüssigkeit hervorruft. In allen anderen Fällen gibt die Oxydation der Jodide mit Ferrisalz gute Resultate. Das Extrahieren kann entweder mittels Chloroform oder anderer, allgemein angenommener Extraktoren für Jod durchgeführt werden, oder mit Amylalkohol, dessen Vorteil in seiner geringeren Flüchtigkeit und seinem größeren Verteilungskoeffizienten besteht.

Für den Fall, daß man Jodide bei Vorhandensein von Chloriden zu bestimmen hat, ist folgende Methode empfehlenswert. Die Jodidlösung bei Vorhandensein eines großen Überschusses von Chloriden wird angesäuert, alsdann wird zu der Lösung ein Überschuß von fein verriebenem Mangansuperoxyd zugefügt. Das Experiment ist in einem mit einem Glas- oder Gummistopfen verschlossenen Zylinder durchzuführen. Wenn die Lösung mit Mangansuperoxyd geschüttelt wird, so ist die Reaktion praktisch in 20—30 Minuten zu Ende. Ohne



Schütteln muß das Gefäß über Nacht stehen bleiben. Wenn die Reaktion zu Ende ist, führt man in den Zylinder ein Gläschen mit schottischem Filter<sup>1)</sup> statt des Bodens ein. Der Zylinder wird sodann wieder mit einem Stopfen verschlossen. Nachdem die Lösung durchfiltriert ist und das Gläschen sich gefüllt hat, kann man es entweder herausnehmen oder, ohne es herauszunehmen, mit der Pipette das nötige Quantum zum Titrieren mit Natriumthiosulfat herausziehen.

Es ist vorzuziehen, die entnommene Probe nicht unmittelbar mit Natriumsulfat zu titrieren, sondern vorher dieselbe in einen Überschuß von jodidhaltiger Lösung einzugießen und erst dann das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat zu titrieren.

Diese Methode ist nicht nur einfach, sondern hat noch den Vorteil, daß auf ein Äquivalent Jodid zwei Äquivalente Natriumthiosulfat gehen. Die Ursache liegt darin, daß das Mangansuperoxyd in einer saueren Lösung die Jodide nicht bis Jod, sondern bis Jodchlorid oxydiert.



Folglich titrieren wir nicht Jod, sondern Jodchlorid.

Da aber Jodchlorid erst mit Natriumthiosulfat als Jod hergestellt wird und erst dann in Jodid übergeht, so können wir das Titrieren so wie gewöhnlich durchführen, indem wir als Indikator Stärke gebrauchen.

Wenn die Analyse genügend pünktlich durchgeführt wird und nicht mit großen Verlusten von Jodchlorür durch Flüchtigkeit verbunden ist, so können die Resultate eine große Genauigkeit erreichen.

Bei Vorhandensein von Bromiden ist diese Methode nicht anwendbar, da diese teilweise auch durch Mangansuperoxyd oxydiert werden.

Es muß noch erwähnt werden, daß Jodat als Oxydationsmittel zur Bestimmung der Jodide bei Vorhandensein anderer Halogene durchaus unanwendbar ist. Diese Methode eignet sich nur für die Bestimmung des Titors einer Jodidlösung.

Die dritte Methode, die gute Resultate gibt, ist die des elektrometrischen Titrierens. Das Titrieren muß in einer sauren Lösung bei Vorhandensein eines großen Überschusses von Chloriden durchgeführt werden. Als Elektrode kann ein glatter Platindraht dienen.

Es ist günstig, mit 0,1—0,01 n-KMnO<sub>4</sub>-Lösung zu titrieren.

Fig. 1 zeigt uns die Potentialkurve der elektrometrischen Titration der 0,005 n-KJ-Lösung in der gesättigten NaCl-Lösung und

<sup>1)</sup> Z. B. 38 g G 3.

0,1 n-NaBr. Wie aus Fig. 1 hervorgeht, weist der Übergang aus Jodid in Jod, d. h. der Endpunkt des Titrierens des Jodids *A* eine sehr regelmäßige, allmählich aufsteigende Linie auf. Dagegen schließt der Übergang von Jod in Jodchlorid mit einem scharfen Sprung ab. Auf solche Weise wird der Schluß der titrimetrischen Herstellung des Jodchlorids *B* bei Übergang zu den Oxydationsprodukten der Bromide durch einen scharfen Sprung charakterisiert, was die Möglichkeit gibt, mit großer Genauigkeit die Ablesungen zu machen. Der Vorteil bei

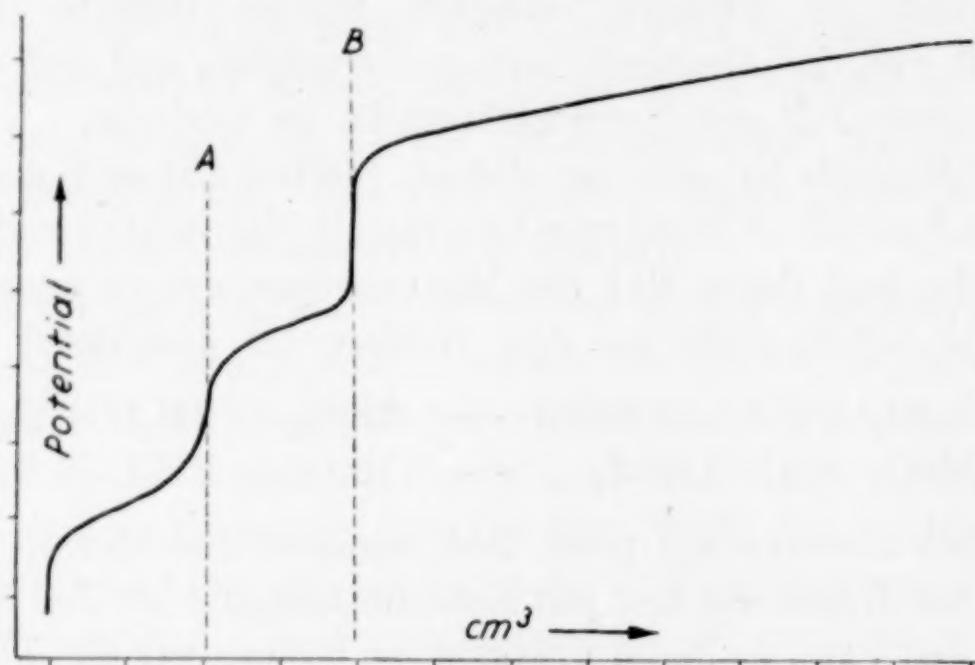


Fig. 1

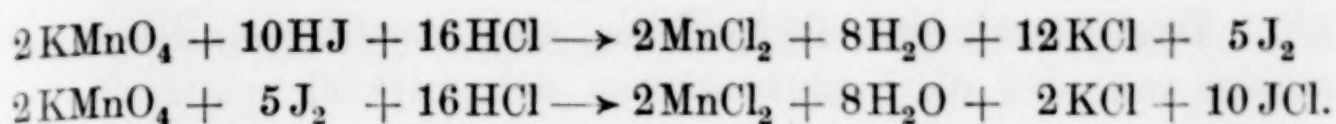
Anwendung dieses Titrierens liegt darin, daß der erste Sprung *A* die Möglichkeit gibt, schon im Prozeß der Messungen ungefähr den gesuchten Titer zu bestimmen und darauf bewußt, bei dem zweiten Sprunge eine größere Zahl von Ablesungen zu konzentrieren.

Selbstverständlich ist die Klarheit des Prozesses des Titrierens und die Genauigkeit der Ablesungen zweifellos als ein Vorteil dieser Methode zu betrachten.

Jedoch als beste der von uns aufgefundenen Methoden gilt uns folgende.

Die Bestimmung wird, wie in der vorhergehenden, in einer sauren Lösung bei Vorhandensein eines großen Überschusses von Chloriden durchgeführt. Wir titrieren wieder mit 0,1—0,02 n-KMnO<sub>4</sub>-Lösung. Aber zum Schluß des Titrierens nehmen wir als Indikator 1—2 cm<sup>3</sup> Chloroform. Durch Beifügung von Kaliumpermanganat entsteht eine Jodausscheidung, die das Chloroform grellrot färbt. Das weitere Zufügen des Oxydationsmittels setzt Jod in Jodchlorür über, welches letztere durch Chloroform extrahiert werden kann und auf die Farbe desselben nicht einwirkt.





Auf solche Weise wird der Endpunkt des Titrierens durch das Verschwinden der hellrötlichen Färbung des Chloroforms bestimmt. Wie aus dieser Beschreibung klar ist, zeichnet sich diese Methode durch außerordentliche Einfachheit aus; sie besteht aus einer leicht ausführbaren volumetrischen Bestimmung, ist sehr genau, da sie für ein Jodidäquivalent zwei Äquivalente des Oxydationsmittels fordert. Die gegebene Kurve des elektrometrischen Titrierens zeigt, daß die Oxydation der Bromide und Chloride vor der vollständigen Oxydation des Jods in Jodchlorid unmöglich ist, da wir namentlich in diesem Punkte die größte Steigerung der Oxydationsfähigkeit der Lösung haben. Diese Bestimmung kann in einem gewöhnlichen Gefäß durchgeführt werden. Bedeutend zweckmäßiger ist es aber, sich eines Gefäßes mit konischem Boden, wie auf Fig. 2, zu bedienen. In einem solchen Gefäß sammelt sich das Chloroform in eine dichte Schicht in der Spitze des Conus und erleichtert auf solche Weise die Beobachtungen über dessen Farbe. Ein solches Gefäß stellt man entweder in ein speziell gearbeitetes Gestell oder einfach in einen Korkstopfen mit entsprechender Öffnung. Besonders zweckmäßig aber ist es, das Mischen der Lösung während des Titrierens statt durch Schütteln mit einem elektrischen Schraubenrührstock zu besorgen. Das Entgegenhalten der Bestimmungen des Jodgehaltes laut der eiselektrometrischen und Kaliumpermanganatmethoden ergeben eine gute Übereinstimmung. Die Fehler der nach diesen Methoden erhaltenen Resultate übersteigen in der laufenden Arbeit nicht 2%. Wir machen darauf aufmerksam, daß wir letztere Methode bei den Bestimmungen der Jodide in den natürlichen naphthensäurehaltigen Wässern angewandt haben. Das Vorhandensein dieser Säure führte zu keinen merklichen Fehlern. Trotz des bedeutenden Emulgierens von Chloroform gaben die in einem konischen Gefäß durchgeführten Bestimmungen beständige und gute Resultate. Die Resultate des Titrierens der mit Jodid angereicherten Sole unterschied sich bloß von den theoretischen um

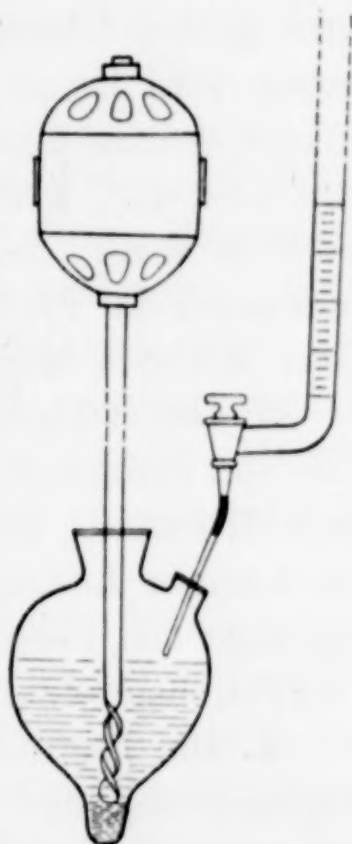


Fig. 2

2<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Dieses, sowie auch die speziellen, elektrometrischen Messungen zeigten uns, daß die Naphthensäuren sich merklich später als Jod oxydieren.

### Schluß

1. Die Bestimmung der Jodide bei Vorhandensein anderer Halogene nach der Nitritmethode (Nitrosemethode) kann zu einer Reihe von Fehlern führen.

2. Wir geben eine neue Methode, die darin besteht, daß die Jodide mittels Kaliumpermanganat in einer sauren Lösung bei Vorhandensein eines großen Überschusses von Chloriden oxydiert werden. Die Oxydation wird bis zu dem vollständigen Übergang des Jodids in Jodchlorid durchgeführt. Als Indikator dient Chloroform in einer Menge von 1—2 cm<sup>3</sup>, welches zuerst durch Jod gefärbt und sodann wieder entfärbt wird. Der Endpunkt des Titrierens wird durch das Verschwinden der Färbung des Chloroforms bestimmt. Wir glauben, daß diese Methode bequemer ist als andere.

3. Die elektrometrische Bestimmung der Jodide bei Vorhandensein von Bromiden und eines großen Überschusses von Chloriden gibt gute Resultate, wenn das Titrieren mittels Kaliumpermanganat in einer sauren Lösung durchgeführt wird. Die Ablesung muß nach dem Sprunge des Potentials bei dem Übergang des Jodchlorids zu den Oxydationsprodukten anderer Halogene ausgeführt werden.

4. Die Bestimmung der Jodide mittels Oxydation zu Jod und Extrahierung des letzteren zur Titrierung durch Natriumthiosulfat ist am zweckmäßigsten mit Hilfe von Ferrisalz als Oxydationsmittel auszuführen.

5. Die Bestimmung der Jodide bei Vorhandensein von Chloriden geschieht am zweckmäßigsten durch Oxydation mittels Mangansuperoxyd zu Jodchlorid und Titrieren des letzteren durch Natriumthiosulfat.

**Moskau**, Physikalisch-chemische Abteilung des Chemopharmazeutischen Forschungsinstituts.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Mai 1930



## **Herstellung der Alkalimetalle durch Reduktion ihrer Verbindungen mit Zirkonium**

Von J. H. DE BOER, J. BROOS und H. EMMENS

Mit einer Figur im Text

### **Einleitung**

Die meisten Methoden zur Darstellung vom Cäsium- oder Rubidiummetall beruhen darauf, daß eine Verbindung dieser Metalle mit einem anderen Metall in Vakuum erhitzt wird. Die Reaktionen werden in hohem Maße dadurch befördert, daß die Alkalimetalle durch ihre Flüchtigkeit fortwährend aus dem Gleichgewicht entfernt werden. Da die genannten Alkalimetalle meistens nur in relativ kleinen Mengen hergestellt werden, ist dieses Verdrängungsverfahren bequemer als die elektrochemische Darstellung der Metalle.

Bei vielen physikalischen Versuchen bevorzugt man die Methoden, mit welchen man die Metalle in kleinen Mengen in den Apparaten selbst herstellen kann. So werden Erdalkalimetalle oft durch eine thermische Zersetzung ihrer Azide erzeugt. Die thermische Zersetzung der Alkaliazide aber ist keine geeignete Methode zur schnellen Herstellung dieser Metalle. Cäsiumazid z. B. erträgt eine solche Überhitzung, daß es beim schnellen Arbeiten in Hochvakuum meistens unzersetzt destilliert. Erst bei sehr sorgfältiger Erhitzung gelingt es, sehr reine Alkalimetalle aus den Aziden herzustellen; die Versuche beanspruchen dann sehr lange Zeit<sup>1)</sup>.

Vor einigen Jahren hat einer von uns, in Zusammenarbeit mit P. CLAUSING und G. ZECHER<sup>2)</sup>, eine Methode beschrieben, bei der einige Tropfen von einer gemischten Lösung von Bariumazid und z. B. Cäsiumchlorid schnell zur Trockne gedampft und weiter in Hochvakuum erhitzt werden. Vorübergehend bekommt man dann, nach der Zersetzung des Bariumazids bei Temperaturen zwischen 100° und 200° C, eine innige Mischung von Bariummetall und Cäsiumchlorid,

<sup>1)</sup> R. SUHRMANN u. K. CLUSIUS, Z. anorg. u. allg. Chem. 152 (1926), 52.

<sup>2)</sup> J. H. DE BOER, P. CLAUSING u. G. ZECHER, Z. anorg. u. allg. Chem. 160 (1927), 128.

aus welcher Mischung zwischen 250° und 350° C Cäsiummetall entwickelt wird.

Für viele Zwecke ist aber das Trocknen der Tropfen umständlich, während man mit diesem Verfahren die Apparatur auch nicht vorher heiß auspumpen kann.

Wünschenswert war eine Mischung, welche an der Luft unbeschränkt lange Zeit aufbewahrt werden kann, bei einer gewissen Temperatur, bspw. 400° C unverändert bleibt, bei einer nicht zu hoch liegenden Temperatur, bspw. 500° C das Alkalimetall liefert, während bei der Reaktion keine Gase oder andere bei dieser Temperatur flüchtige Verbindungen oder Metalle abgegeben werden.

Die bekannten Mischungen, mit denen man die Alkalimetalle herstellen kann, genügen allen diesen Bedingungen nicht.

So ist die Mischung von Alkalichlorid und Calcium, welche in nahezu quantitativer Ausbeute Alkalimetall liefert, an der Luft nicht unbeschränkt haltbar, da das Calcium oxydiert wird. Eine Mischung mit Magnesium ist wohl haltbar, gibt aber nur sehr unvollständige Reduktion des Alkalichlorids, während bei den hohen Temperaturen, welche angewendet werden müssen, um das bei ungefähr 500° entstehende Alkalimetall aus der Mischung zu entfernen, auch Magnesium mitgeht.

Die speziell auch für Cäsium und Rubidium empfohlenen Mischungen von Hydroxyd oder Carbonat mit beispielsweise Magnesium sind nicht brauchbar, da sie viel zu hygroskopisch sind.

Von L. HACKSPILL und Mitarbeitern<sup>1)</sup> ist die Reaktion von Alkalimetallverbindungen und Eisen näher untersucht. Die Reaktionstemperaturen liegen aber sehr hoch; meistens muß gegen 1000° C erhitzt werden. Bei vielen Alkaliverbindungen werden dabei Gase abgegeben, oder wird das erhaltene Metall durch eine seiner Verbindungen verunreinigt. So haben wir z. B. aus Kaliumsulfat und Eisen zwischen 875° und 1300° C in einem Quarzgefäß 60% Kalium erhalten, es war aber mit ungefähr 10% Sulfid verunreinigt.

Das speziell von L. HACKSPILL<sup>2)</sup> für Cäsium empfohlene Verfahren, wobei das Metall erzeugt wird durch Erhitzen von Cäsiumferricyanid, hat wieder den Nachteil, daß zur gleichen Zeit Gase ( $N_2$ ,  $(CN)_2$ ) freikommen.

<sup>1)</sup> L. HACKSPILL u. R. GRANDADAN, *Compt. rend.* 180 (1925), 67; L. HACKSPILL u. H. PINCK, *Compt. rend.* 183 (1926), 388.

<sup>2)</sup> L. HACKSPILL, *Chem.-Ztg.* 52 (1928), 796.



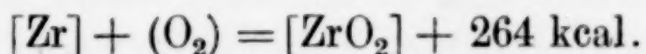
**Zirkonium als Reduktionsmittel**

Da Zirkonium bekanntlich sehr stabile Verbindungen gibt, welche nur sehr schwer reduziert werden können, hofften wir, gerade umgekehrt mittels Zirkonium gute Reduktionen der Alkaliverbindungen ausführen zu können. Da aber die Zirkoniumhalogenide flüchtig sind — Zirkoniumtetrachlorid sublimiert bei ungefähr 350° C — kann man für diese Reaktion nicht die Alkalihalogenide verwenden. Ein Gemisch von Zirkonimpulver und Cäsiumchlorid reagiert zwar, wenn man es in Hochvakuum erhitzt:



denn beide Reaktionsprodukte werden aus dem Gleichgewicht entfernt. An den kälteren Stellen des Apparats aber kommt die umgekehrte Reaktion zustande, und es entsteht ein inniges Gemisch von Zirkonium und Cäsiumchlorid. Genau dieselbe Reaktion beobachteten HACKSPILL und Mitarbeiter<sup>1)</sup> bei Eisen und den Alkalihalogeniden.

Zirkoniumoxyd andererseits ist gerade sehr wenig flüchtig, während auch die Bildungswärme dieses Oxyds hoch ist. W. A. ROTH und G. BECKER<sup>2)</sup> haben vor einiger Zeit festgestellt, daß der ältere Literaturwert viel zu niedrig war, der neue Wert ist:



Wo auch Zirkoniummetall viel weniger flüchtig ist als z. B. Eisen, ist also ein sehr gutes Resultat zu erwarten mit den Gemischen von oxydischen Alkalisalzen und Zirkonimpulver.

An der Luft ist Zirkonium bei gewöhnlicher Temperatur unbeschränkt lange haltbar, wahrscheinlich dadurch, daß es durch eine sehr dünne schützende Oxydhaut bedeckt ist<sup>3)</sup>.

Für die Cäsiumdarstellung im kleinen haben wir die Gemische von Zirkonium mit Cäsiumsulfat, -bisulfat, -bichromat und -chromat untersucht, während weiter für die anderen Alkalimetalle auch noch andere Salze gewählt werden, so z. B. für Kalium und Natrium die Molybdate und Wolframate.

**Die Bereitung der gebrauchten Salze**

Cäsiumbisulfat wurde einfach aus Cäsiumchlorid hergestellt durch Abrauchen mit Schwefelsäure und gelindes Erhitzen, während durch starkes Erhitzen (über 1000° C) Cäsiumsulfat erhalten wurde.

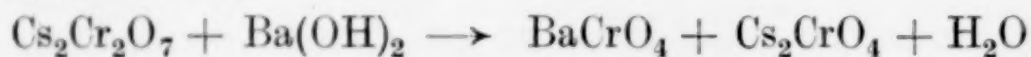
<sup>1)</sup> L. HACKSPILL, l. c.

<sup>2)</sup> W. A. ROTH u. G. BECKER, Z. phys. Chem. A 145 (1929), 461.

<sup>3)</sup> Vgl. u. a. J. H. DE BOER u. J. D. FAST, Z. anorg. u. allg. Chem. 187 (1930), 177.

Cäsiumchromat scheint meistens durch doppelten Umsatz von Silberchromat und Cäsiumchlorid hergestellt zu sein, während das Cäsiumbichromat dann aus den Chromat hergestellt wurde. Das Cäsiumbichromat läßt sich aber leichter durch direkten doppelten Umsatz von warmen Lösungen von Ammoniumbichromat und Cäsiumchlorid bereiten; es entsteht dann das in der Kälte ziemlich schwer lösliche Cäsiumbichromat. Es hat sich dabei herausgestellt, daß dies immer mit ungefähr 5% Ammoniumbichromat verunreinigt ist, vielleicht bilden sich Mischkristalle beider Salze. Durch Glühen des erhaltenen Produktes ist das Ammoniumsalz leicht zu zersetzen und das Cäsiumbichromat in vorzüglicher Ausbeute durch Umkristallisieren rein zu gewinnen.

Cäsiumchromat haben wir aus dem Bichromat hergestellt durch Behandlung der warmen Lösung mit einem kleinen Überschuß Baryumhydroxyd:



Das schwerlösliche Baryumchromat wird abfiltriert und die Lösung bis zur Kristallisation eingeeengt.

Alle Rubidiums Salze sind in ähnlicher Weise hergestellt.

Die meisten der gebrauchten Kaliumsalze waren Handelsprodukte.

Natriumchromat wurde durch Kochen einer Ammoniumbichromatlösung mit Natriumnitrit, Lithiumchromat durch Kochen mit einer Lithiumhydroxydlösung hergestellt.

Die Wolframate und Molybdate sind teilweise aus den Karbonaten und Wolfram- bzw. Molybdantrioxyd hergestellt.

#### Die Herstellung des Cäsiums

Es wurde ein Teil Cäsiumsalz mit verschiedenen Teilen Zirkonimpulver gemischt und zu Stäbchen gepreßt.

Die Reaktion zwischen Cäsiumbisulfat und Zirkonium wurde nur in einem Mischungsverhältnis untersucht und zwar wurden fünf Teile Zirkonimpulver mit einem Teil Cäsiumbisulfat zusammen gepreßt. Wenn diese Stäbchen in Hochvakuum erhitzt werden, folgt bei ungefähr 550° C eine explosionsartige Reaktion. Das dabei entstandene Cäsium setzt sich als ein schöner, spiegelnder Beschlag ab. Durch die Explosion werden die nichtflüchtigen Reaktionsprodukte mit dem Überschuß Zirkonium durch den Apparat geschleudert. Beim Öffnen des Apparats oxydiert das Cäsium sich natürlich sofort; die Metallausbeuten wurden durch Titration des gebildeten Hydroxyds



bestimmt. Die gefundenen Ausbeuten schwankten zwischen 70% und 97%.

Ausführlicher wurde die Reaktion zwischen Cäsiumsulfat und Zirkonium studiert. Während diese Stoffe in den Mischungsverhältnissen 1:2 und 1:4 ebenfalls explosionsartig reagieren, wenn sie in Hochvakuum auf ungefähr 550° C erhitzt werden, erfolgt beim Erhitzen der Mischungen 1:10 und 1:25 eine ruhige Cäsiumentwicklung, welche zwischen 500° und 600° C einsetzt. Nur bei einer schnellen Erhitzung geben die Mischungen 1:10 noch eine Explosion.

Da es sich herausstellte, daß bei der Reaktion der 1:4 Mischungen neben Metall auch eine gewisse Menge Oxyd und Sulfid entstand, haben wir versucht die Mengen dieser Nebenprodukte einigermaßen quantitativ zu bestimmen. Die besten Resultate wurden dabei erhalten, wenn die Reaktion vorgenommen wurde in einem Apparat wie in Fig. 1 abgebildet. Eine abgewogene Menge der Mischung wird in *A* gegeben; der Apparat wird durch *B* evakuiert, während auf 400° C erhitzt wird. Dann wird *A* auf eine höhere Temperatur erhitzt und zur gleichen Zeit *C* und die untere Hälfte von *D* bis zur Linie *EF* auf eine zwischen 200° und 300° C liegende Temperatur erhitzt. Hat *A* die Temperatur von ungefähr 550° C erreicht, so erfolgt auf einmal die Reaktion. Da das Cäsiummetall sehr leicht destillierbar ist, wird es erst in *D* kondensieren; das gebildete Oxyd und Sulfid setzt sich in *C* ab. Nach Öffnung des Apparates wird die Metallausbeute durch direkte Titration des sich in *D* befindenden Hydroxyds bestimmt. *C* wird mit Wasser ausgespült; in einem abgemessenen Teil dieser Lösung wird das Sulfid jodometrisch bestimmt, während in einem anderen Teil durch Kochen mit einem abgemessenen Säureüberschuß und Zurücktittieren mit Lauge die Summe von Oxyd und Sulfid bestimmt wird. So wurde gefunden, daß die Metallausbeute ungefähr 50% betrug, während 15 bis 25% Oxyd und ungefähr 10% Sulfid entstanden.

Bei den Mischungen 1:10 haben wir niemals Oxyd oder Sulfid gefunden; hier bildet sich nur Cäsiummetall.

Die Reaktionstemperaturen der Cäsiumbichromat-Zirkoniummischungen sind niedriger als die der oben besprochenen Sulfat-

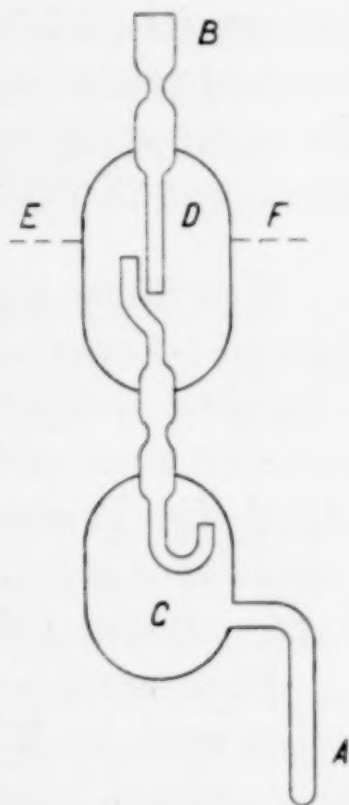


Fig. 1

mischungen. Im Verhältnis 1:4 erfolgte die Reaktion explosionsartig schon bei ungefähr 320° C; bei 1:10 fing eine ruhige Cäsiumentwicklung bei ungefähr 380° C an, während die 1:20- und 1:40-Mischungen eine ruhige Cäsiumentwicklung ab 500° C gaben. Wenn zur Herstellung der 1:10-Mischungen ziemlich grobkörniges Zirkonium genommen wurde, erhielten wir neben ungefähr 70% Metallausbeute noch ungefähr 10% Oxyd. War das Zirkoniumpulver feiner, so war die Oxydmenge kleiner, während die Reaktionstemperatur praktisch dieselbe war.

Bei den 1:20- und 1:40-Mischungen haben wir niemals Oxyd gefunden. Wenn die Mischungen schon etwas Cäsium abgegeben hatten und die Stäbchen dann aufs neue erhitzt wurden, haben wir selbst diese zweiten Cäsiummengen in vollkommen weißer Form erhalten. Während meistens das Cäsium durch winzige Oxydmengen oberflächlich etwas gelb aussieht, ist dieses Metall also sehr rein. Der Schmelzpunkt war 28,6° C.

Weit höher liegen die Reaktionstemperaturen bei den Cäsiumchromat-Zirkoniummischungen. Die Erhitzung wurde in hochvakuierten Quarzröhrchen vorgenommen. Im Verhältnis 1:2 ist die Reaktion zwar nicht explosionsartig, doch sieht man bei ungefähr 725° C eine Feuererscheinung. Die Stäbchen bleiben aber ganz gut zusammenhängend. Die Ausbeute an Metall war ungefähr 50%, an Oxyd ungefähr 10%.

Weit besser waren die Resultate mit der Mischung 1:4; die Reaktion setzt bei 725° ruhig ein; es wurde meistens bis auf 1000° C weiter erhitzt. Die Ausbeute an Cäsiummetall war dann 90—96%, während kein Oxyd gefunden wurde.

#### Die Herstellung des Rubidiums

Bei Rubidium wurden nur die Reaktion von Zirkonium mit Bichromat und Chromat untersucht und zwar mit jedem Salz nur in einem Mischungsverhältnis. Die Mischung Rubidiumbichromat und Zirkonium 1:10 fing bei 370° C an Rubidium zu entwickeln. Das Metall setzte sich in Form einer schönen, spiegelnd weißen Oberfläche ab. Die Ausbeuten schwankten zwischen 80 und 90%, während keine Oxydbildung stattgefunden hatte.

Rubidiumchromat und Zirkonium im Mischungsverhältnis 1:4 gab auch sehr gute Resultate. Die Reaktion setzte gegen 700° C ein; die Metallausbeuten waren praktisch quantitativ.



### Die Herstellung des Kaliums

Die Reaktionstemperatur ist bei Kaliumsulfat und Zirkonium höher als bei den entsprechenden Cäsiumsulfatmischungen. Die Stäbchen mit dem Verhältnis 1:4 explodierten bei ungefähr 725°, wobei ungefähr 20% Kaliummetall, 20% Oxyd und 20% Sulfid entstanden. Die 1:10-Mischung explodierte gleichfalls, gab eine Metallausbeute von 50% und kein Oxyd oder Sulfid.

Während Cäsiumbichromat und Zirkonium im Verhältnis 1:4 schon bei 320° reagierten, lag die Explosionstemperatur der Kaliumbichromat-Zirkoniumgemische 1:4 bei 370°. Neben einer Metallausbeute von 40% war ungefähr 30% Oxyd entstanden. Im Verhältnis 1:10 war die Reaktion ruhig und die Ausbeute an Metall höher, während kein Oxyd gefunden wurde; die Reaktion setzte bei 380° ein.

Kaliumchromat und Zirkonium reagierten im Verhältnis 1:2 und 1:4, ebenso wie die Cäsiummischungen, ruhig; die Reaktion fing bei 800° C an; die Metallausbeute war gut (bis zu 80%), während kein Oxyd gefunden wurde.

Es wurden bei Kalium auch noch andere Salze untersucht und zwar Kaliumpermanganat und weiter zur Vergleichung mit den entsprechenden Natriumsalzen auch Kaliummolybdat und Kaliumwolframat.

Kaliumpermanganat reagiert schon bei 300° C mit Zirkonium; im Verhältnis 1:4 ist die Reaktion explosiv, im Verhältnis 1:10 fängt eine ruhige Kaliumentwicklung bei 300° an. Während der Reaktion erfolgt eine ziemlich starke Sauerstoffentwicklung, die Oxydausbeuten sind dann auch hoch. Bei den 1:4-Stäbchen wurden gleiche Mengen Metall und Oxyd gefunden; bei den 1:10-Stäbchen ungefähr 50% Metall und 25% Oxyd.

Kaliummolybdat reagiert im Verhältnis 1:2 explosiv mit Zirkonium; die 1:4-Mischung gab ab 500° C eine ruhige Kaliumentwicklung. Die Metallausbeute war ungefähr 70%, während kein Oxyd gefunden wurde.

Alle drei untersuchten Mischungsverhältnisse (1:1; 1:2 und 1:4) von Kaliumwolframat und Zirkonium gaben ab 570° eine ruhige Kaliumentwicklung, ohne Oxydbildung. In allen drei Fällen war die Metallausbeute ungefähr 80%.

### Die Herstellung des Natriums

Obwohl Natriumbichromat und Natriumchromat zerfließlich sind und also nicht geeignet sind zur Herstellung luftbeständiger Mischungen,

haben wir doch die Reaktion mit diesen Salzen untersucht, um einen Vergleich mit den anderen Alkaliverbindungen machen zu können. Die Salze wurden lange auf  $110^{\circ}\text{C}$  getrocknet und darauf direkt benutzt.

Natriumbichromat gab im Verhältnis 1:10 mit Zirkonium ab  $250^{\circ}$  schon eine Natriumentwicklung. Neben 50% Metall fanden wir ungefähr 25% Oxyd.

Die Reaktion von Natriumchromat und Zirkonium fing bei  $740^{\circ}$  an. Die Metallausbeute war ungefähr 70%, die Oxydausbeute ungefähr 30%.

Luftbeständige Mischungen können mit Natriummolybdat und Natriumwolframat hergestellt werden. Beide Salze gaben sehr gute Resultate. Natriummolybdat gab, sowohl die 1:1- als die 1:4-Mischungen eine ruhige Natriumentwicklung, welche bei ungefähr  $550^{\circ}$  einsetzte. Während bei den 1:1-Mischungen noch etwas Oxyd erzeugt wurde, gaben die 1:4-Mischungen eine praktisch quantitative Metallausbeute.

Natriumwolframat reagierte ebenfalls ruhig mit Zirkonium; die Reaktion setzte bei  $450^{\circ}$  ein. Die 1:1-Mischung gab etwas Oxyd; die 1:4-Mischungen 80% Metall ohne Oxyd.

#### Versuche mit Lithium

Es wurden noch einige Versuche mit Lithiumchromat und Zirkonium angestellt. Im Verhältnis 1:2 und 1:4 geben die Mischungen zwischen  $450^{\circ}$  und  $600^{\circ}$  eine explosive Reaktion, wobei Metallausbeuten bis zu 60% erhalten wurden. Eine 1:8-Mischung reagierte zwar nicht explosionsartig; die Metallausbeute war aber sehr klein.

#### Zusammenfassung der Resultate

Die hohe Bildungswärme des Zirkoniumoxyds hat zur Folge, daß die meisten untersuchten Mischungen von Alkaliverbindungen und Zirkoniummetall explosionsartig reagieren. Wird der Zirkoniumüberschuß groß genug gewählt, so erfolgt aber eine ruhige Alkalimetallentwicklung, wenn die Mischungen in Vakuum erhitzt werden. Im allgemeinen ist die Alkalimetallausbeute besser, wenn die Reaktion ruhig erfolgt.

Eine Vergleichung der Reaktionstemperaturen ergibt, daß die Cäsium- und Rubidiumverbindungen im allgemeinen bei etwas niedrigeren Temperaturen reagieren als die Kaliumverbindungen, während andererseits auch die Natrium- und Lithiumverbindungen



wieder bei niedrigeren Temperaturen reagieren. So waren z. B. die Reaktionstemperaturen bei:

	Cs in °C	Rb in °C	K in °C	Na in °C	Li in °C
$M_2SO_4 + Zr 1:4$	550	—	725	—	—
$M_2CrO_4 + Zr 1:4$	725	~700	800	740	450—600
$M_2MoO_4 + Zr 1:4$	—	—	~500	550	—
$M_2WO_4 + Zr 1:4$	—	—	570	450	—
$M_2Cr_2O_7 + Zr 1:10$	380	370	380	250	—
$M_2Cr_2O_7 + Zr 1:4$	320	—	370	—	—

Eine Ausnahme bilden nur die Molybdate, während die Reaktionstemperaturen bei den Cäsium-, Rubidium- und Kaliumbichromaten 1:10 ziemlich gleich sind. Dabei muß man aber bedenken, daß die Mischungsverhältnisse Gewichtsverhältnisse sind und keinen gleichen Molzahlen entsprechen. Da nun weiter die Reaktionstemperatur bei Cäsiumbichromat vom Mischungsverhältnis abhängig ist, sieht man, daß doch auch hier beim Kalium ein Maximum liegt.

Die Beständigkeit komplexer Verbindungen mit komplexem Anion ist immer größer, je nachdem das Kation ein größeres Volum hat. Stets kann man also erwarten, daß die Lithiumverbindungen am leichtesten zersetzt werden können, dann die Natriumverbindungen usw. Andererseits wird hier die Reaktion um so leichter vor sich gehen, je flüchtiger das Alkalimetall ist. Dadurch wird die Reaktion bei den Cäsiumverbindungen wieder leichter vor sich gehen als bei den Kaliumverbindungen und hat man bei diesen letzten Salzen gerade ein Maximum der Reaktionstemperatur.

Auffallend ist weiter, daß die Chromate weniger leicht reagieren als die Sulfate und auch als die Molybdate und Wolframate.

Als besonders geeignete Mischungen, um Alkalimetalle in kleinen Mengen in einem Apparat direkt herzustellen, lassen sich empfehlen:

für Cs, Rb und K: die Chromatmischungen 1:4,

für Na: die Molybdatmischung 1:4,

und wenn man nicht die hohen Temperaturen der Chromatmischungen anwenden kann:

für Cs, Rb und K: die Bichromatmischungen 1:10.

**Eindhoven**, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, 20. März 1930.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Mai 1930

## Über die Dehnungsgeschwindigkeit von Glasfäden beim Erhitzen

VON G. TAMMANN UND E. JENCKEL

Mit einer Figur im Text

Die physikalischen Eigenschaften der Gläser, wie die spezifische Wärme, der Ausdehnungskoeffizient, die Differentialquotienten des Brechungskoeffizienten und der Dielektrizitätskonstante, nehmen mit wachsender Temperatur im Erweichungsgebiet der Gläser in einem engen Temperaturintervall schneller zu als bei tieferen und bei höheren Temperaturen. Auf diesen Kurven findet sich im Erweichungsintervall ein Wendepunkt. Die Temperatur dieser Wendepunkte  $t_w$  unterscheidet sich für verschiedene Eigenschaften desselben Glases innerhalb der Versuchsfehler nicht<sup>1)</sup>.

Bezüglich der elastischen Eigenschaften kann eine analoge, scharf definierte Temperatur nicht angegeben werden, denn sie sind im Erweichungsintervall monotone Funktionen. Um aus einer elastischen Eigenschaft eine Temperatur ableiten zu können, die mit der Temperatur  $t_w$  übereinstimmt oder ihr zum wenigsten sehr nahe liegt, ist eine Übereinkunft bezüglich der Prüfungsart notwendig. Diese Prüfungen haben aber den Vorteil, daß sie viel schneller zur Bestimmung einer Temperatur in der Nähe der von  $t_w$  führen, als die direkte Bestimmung dieser Temperatur auf Grund der Temperaturabhängigkeit einer physikalischen Eigenschaft.

Es hat sich ergeben, daß die Temperatur des Auftretens der Sprödigkeit  $t_g$  in einfacher Weise bestimmt werden kann, und daß die so bestimmte Temperatur von der Temperatur  $t_w$  sich nur innerhalb der Fehlergrenzen unterscheidet.<sup>2)</sup> Zur Bestimmung der Temperatur  $t_g$  braucht man nur das zu untersuchende Glas entweder im Probierring oder im Platintiegel aufzuschmelzen, als dünne Schicht über die Wandung zu verteilen und die Glasschicht, in der sich Zugspannungen ausbilden, bei verschiedenen Temperaturen daraufhin zu prüfen, ob sich in ihr bei Berührung mit einer Spitze Risse bilden oder nicht.

<sup>1)</sup> G. TAMMANN, Glastechn. Berichte 7 (1929), 445.

<sup>2)</sup> G. TAMMANN u. A. KOHLHAAS, Z. anorg. u. allg. Chem. 182 (1929), 49.



Solche empirischen Methoden sind für die Orientierung über die Lage des Erweichungsintervalls von größter Bedeutung. Deshalb soll im folgenden ein anderes Verfahren beschrieben werden, das demselben Zwecke dient und wahrscheinlich bei höheren Temperaturen bessere Dienste leisten wird als das schon bekannte.

Die relative stationäre Verlängerung pro Minute eines Glasfadens auf den ein bestimmter Zug wirkt, ist eine logarithmische Funktion der Temperatur.<sup>1)</sup> Wenn man diese Verlängerung unter dem Zug von  $1 \text{ kg/mm}^2$  vor sich gehen läßt, so stimmt die Temperatur, bei der die relative stationäre Verlängerung des Glasfadens 0,0002 pro Minute beträgt mit der Temperatur  $t_w$  sehr nahe überein. Um diese Tatsache für eine Schnellbestimmung der Temperatur  $t_g$  zu benutzen, braucht man nur einen Glasfaden von bekanntem Durchmesser, an dem ein bekanntes Gewicht hängt, langsam zu erhitzen und zu verschiedenen Zeiten bei verschiedenen Temperaturen seine relativen Verlängerungen zu bestimmen. Aus den logarithmischen Geraden der relativen Verlängerungen in Abhängigkeit von der Temperatur kann die Temperatur entnommen werden, für die der Logarithmus gleich  $-3,67$  ist.

S. ENGLISH bezeichnet als das Fließvermögen  $F$  von Glasstäben die stationäre relative Verlängerung  $\frac{l - l_0}{l_0}$  in  $z$  Minuten bei der Zugkraft  $p \text{ kg/mm}^2$ ,  $F = \frac{l - l_0}{l_0 \cdot z \cdot p}$ , und fand, daß  $\ln F$  eine lineare Funktion der Temperatur ist,

$$\ln F = k (T - T_1). \quad (1)$$

Wenn dieses Gesetz von ENGLISH richtig ist, so muß auch für die relative Dehnung bei konstanter Erhitzungsgeschwindigkeit eine der Gleichung (1) ähnliche Abhängigkeit bestehen. Da die Verlängerung  $dl$  eine Funktion der Zeit  $z$  und der Temperatur  $T$  ist, so kann man schreiben:

$$dl = \left( \frac{\partial l}{\partial z} \right)_T dz + \left( \frac{\partial l}{\partial T} \right)_z dT. \quad (2)$$

Wenn die Abhängigkeit für  $l$  von  $z$  bei konstantem  $T$  und die von  $T$  bei konstantem  $z$  und außerdem noch die Abhängigkeit von  $T$  von  $z$  bekannt sind, läßt sich Gleichung (2) integrieren. Für die konstante Erhitzungsgeschwindigkeit  $b$  gilt die Gleichung

$$\frac{dT}{dz} = b \quad \text{oder} \quad z = \frac{1}{b} (T - T_0),$$

wo  $T_0$  sich auf den Anfang des Versuchs bezieht. Führt man in Gleichung (2) ein, so erhält man

<sup>1)</sup> S. ENGLISH, Journ. Soc. Glass. Techn. 7 (1923), 25.

chung (2) die aus (1) zu berechnenden Differentialquotienten  $\left(\frac{\partial l}{\partial z}\right)_T$  und  $\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)$  und die obigen Werte für  $dz$  und  $z$  ein, so ergibt sich

$$\frac{dl}{l_0 \cdot p} = \frac{1}{b} \cdot e^{k(T-T_1)} dT + \frac{1}{b} (T - T_0) k \cdot e^{k(T-T_1)} dT. \quad (3)$$

Durch Integration von  $l_0$  bis  $l$  und  $T_0$  bis  $T$  erhält man:

$$\frac{l - l_0}{l_0 \cdot p} = \frac{1}{b} (T - T_0) \cdot e^{k(T-T_1)}. \quad (4)$$

oder logarithmiert

$$\log \frac{l - l_0}{l_0} + \log b - \log p - \log (T - T_0) = k M \cdot (T - T_1) = \log F \quad (5)$$

wo  $M = 0,4343$  den Modul der gewöhnlichen Logarithmen bedeutet.

Um also die Abhängigkeit des Fließvermögens von der Temperatur zu erhalten, muß man den  $\log \frac{l - l_0}{l_0}$  in Abhängigkeit von der Temperatur auftragen und die durch diese Punkte gelegte Gerade parallel der Achse des Logarithmus um  $(\log b - \log p - \log (T - T_0))$  verschieben. Die Erhitzungsgeschwindigkeit  $b$  und der Zug  $p$  in Kilogramm pro Quadratmillimeter sind bekannt, ebenso  $T_0$ , während für die veränderliche Temperatur  $T$  der Mittelwert der tiefsten und höchsten Temperatur auf der logarithmischen Geraden eingesetzt wurde. Bei Selen,  $B_2O_3$ , Bleiglas und Thüringer Glas entspricht einem Fließvermögen von 0,0002 Dehnung pro Minute und  $1 \text{ kg/mm}^2$  eine Temperatur, welche hinreichend mit der Temperatur  $t_w$  übereinstimmt, wie folgende Tabelle (S. 125) zeigt.

Die logarithmische Beziehung zwischen Fließvermögen und Temperatur [Gleichung (1)] gilt bei Silikatgläsern nach S. ENGLISH<sup>1)</sup> recht genau in einem Temperaturintervall von  $100^\circ$ . Da die hier beschriebenen Versuche sich bei Silikatgläsern nur über  $50^\circ$ , bei  $B_2O_3$ -Glas über  $30^\circ$  bis  $40^\circ$  und bei Selen über  $10^\circ$  erstrecken, bei denen eine zur Bestimmung der logarithmischen Geraden hinreichend genaue Bestimmung der relativen Verlängerung möglich war, so ist die Anwendung der Gleichung (1) sicher gestattet.

In der Fig. 1 ist die Dehnungstemperaturkurve für Glasfäden aus Selen,  $B_2O_3$ , Bleiglas und Thüringer Glas wiedergegeben. Ferner sind in der Figur die logarithmischen Geraden eingetragen, welche der Formel (5) genügen. Die Abweichung der gefundenen Punkte von der logarithmischen Geraden bei kleinen Dehnungen ist darauf zurück-

<sup>1)</sup> S. ENGLISH, l. c.



Methode zur $t_w$ -Bestimmung	Selenglas	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bleiglas	Thüringer Glas
Fließvermögen $F = 0,0002$	30,6° ( $\pm 1,6^\circ$ )	236° ( $\pm 11^\circ$ )	467° ( $\pm 4^\circ$ ) (1,0 kg/mm <sup>2</sup> ) 474° ( $\pm 7^\circ$ ) (0,3 kg/mm <sup>2</sup> )	538° ( $\pm 4^\circ$ ) (1,0 kg/mm <sup>2</sup> ) 541° ( $\pm 12^\circ$ ) (0,3 kg/mm <sup>2</sup> )
Anzahl d. Dehnungs-Temperaturkurven	10 (1,12 kg/mm <sup>2</sup> )	15 (0,71 kg/mm <sup>2</sup> )	4 (1,0 kg/mm <sup>2</sup> ) 4 (0,3 kg/mm <sup>2</sup> )	4 (1,0 kg/mm <sup>2</sup> ) 3 (0,3 kg/mm <sup>2</sup> )
Erzwung. Sprünge	30,7° <sup>1)</sup>	240—250° <sup>3)</sup>	400—450° <sup>3)</sup>	—
$t_w$ aus $c_p = f(T)$	35° <sup>1)</sup>	218° <sup>4)</sup>	etwa 500° <sup>6)</sup>	—
$t_w$ aus $v = f(T)$	29,8° <sup>1)</sup>	240—250° <sup>5)</sup>	450—490° <sup>6)</sup>	530—580° <sup>7)</sup>
$t_w$ aus Dielektrizitätskonstante	29° <sup>2)</sup>	235—245° <sup>2)</sup>	—	—

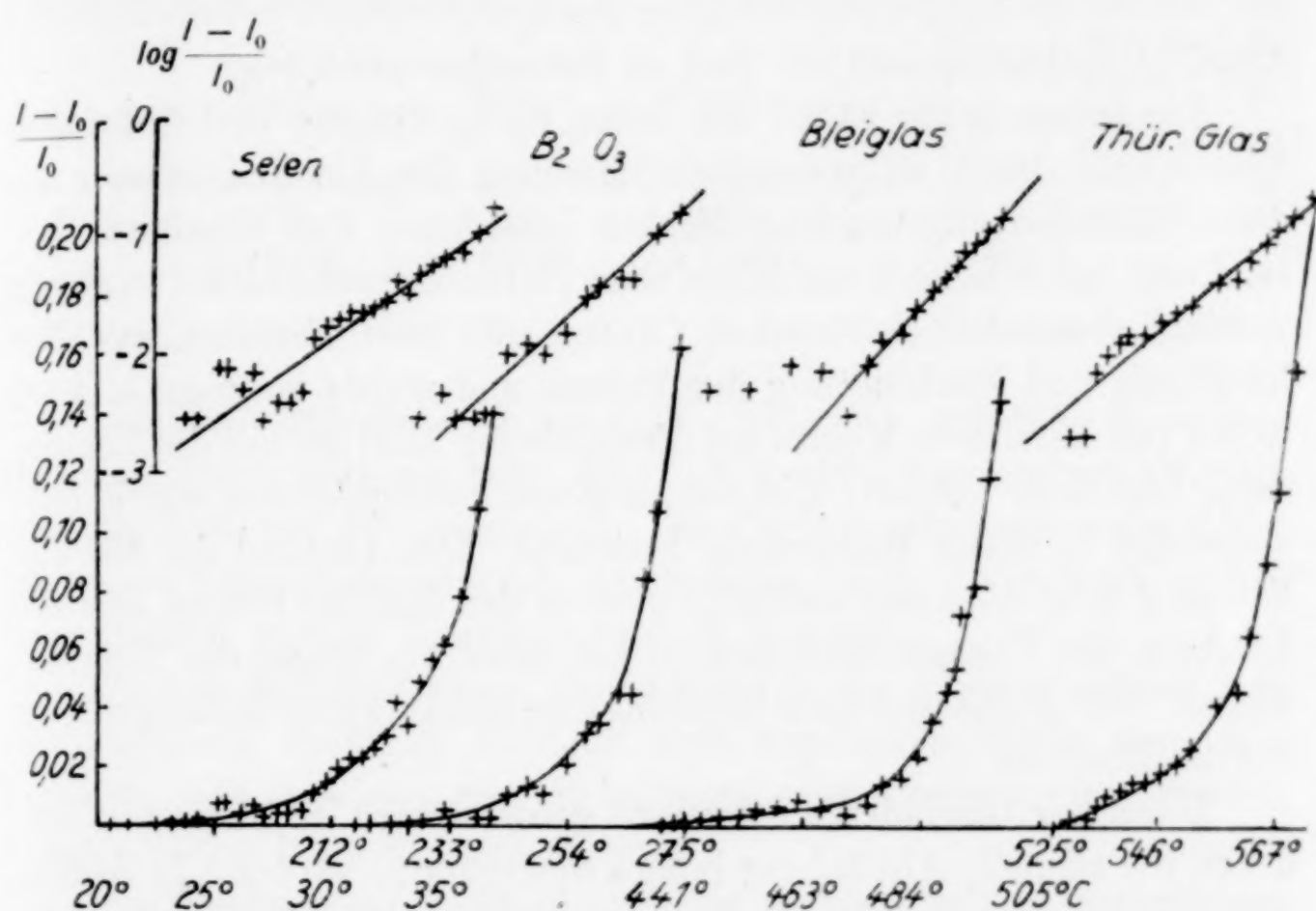


Fig. 1

zuführen, daß der ohnehin große Fehler bei der Bestimmung kleiner Dehnung durch die logarithmische Darstellung stark vergrößert wird.

<sup>1)</sup> G. TAMMANN u. A. KOHLHAAS, l. c.

<sup>2)</sup> BÖHME, Diss. Göttingen 1930.

<sup>3)</sup> BANDEL, Diss. Göttingen 1930.

<sup>4)</sup> M. O. SAMSOEN, Compt. rend. 182 (1926), 967.

<sup>5)</sup> M. O. SAMSOEN, Compt. rend. 181 (1925), 354.

<sup>6)</sup> C. G. PETERS u. C. H. CRAGOE, Sc. Papers of Bur. of Stand. Nr. 393, 20. August 1920 (für Gläser verschiedener Zusammensetzung).

<sup>7)</sup> S. ENGLISH, l. c.

Einem Fließvermögen  $F$  von 0,0002 bei der Temperatur  $t_w$  entspricht eine Viskosität  $\eta$  von  $3 \cdot 10^{13}$  im absoluten Maßsystem, ein Wert, der gut mit dem von G. TAMMANN und H. HESSE<sup>1)</sup> und von STOTT, IRVIN und TURNER<sup>2)</sup> angegebenen Wert  $10^{13}$  übereinstimmt. Die Viskosität hat die Dimension  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{g} \cdot \text{sec}$  und wird definiert als die tangentielle Kraft 1 Dyne pro Quadratcentimeter, welche nötig ist, um zwei Flächen im Abstand 1 cm, zwischen denen sich die viskose Flüssigkeit befindet, mit der Geschwindigkeit 1 cm/sec gegeneinander zu verschieben. Das Reziproke der Viskosität ist das Fließvermögen. Man berechnet daher die Viskosität in absoluten Einheiten, indem man für das reziproke Fließvermögen  $\frac{1}{F} = \frac{l_0}{l - l_0} \cdot z \cdot p$  den Zug in Dynen pro Quadratcentimeter und die Zeit in Sekunden ausdrückt.

Die Dehnung der Fäden aus Selen,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , Bleiglas und Thüringer Glas wurde durch mikroskopische Messung des Abstands zweier an dem Glasfaden angebrachter Marken bestimmt. Der Glasfaden befand sich, an Schlingen aus Eisen oder Platin angeschmolzen, in einem vertikal stehenden elektrischen Öfchen mit zwei Fenstern zur Beleuchtung und Beobachtung des Fadens und wurde langsam erhitzt, wobei von Minute zu Minute die Abstände der Marken und die Temperatur bestimmt wurden. Die Dehnung von Selenglasfäden wurde entsprechend in einem Wasserbade bestimmt. Der Abstand der Marken betrug 4 mm; 2—3 mm seitlich zwischen den Marken befand sich die Lötstelle des Thermoelements oder bei Selen die Kugel des Thermometers. Zur Aufnahme einer Dehnungstemperaturkurve benötigte man nur 20 Minuten.

Wenn der Glasfaden an der Luft gezogen wird, so bleiben in ihm durch die schnelle Abkühlung innere Spannungen zurück. In diesem Falle findet man auf den  $F, T$ -Kurven nicht selten Knicke, welche das Gebiet, in dem sich die Spannungen ausgleichen, begrenzen. Diese inneren Spannungen kann man leicht beseitigen, indem man den Faden vor dem Versuch etwa  $20^\circ$  über die Temperatur  $t_w$  erhitzt und langsam im elektrischen Öfchen abkühlen läßt. Bei einer solchen Vorbehandlung der Glasfäden treten die Knicke auf den  $F, T$ -Kurven nicht mehr auf.

Die Konstante  $k$  der Gleichung (1) gibt die Änderung des Fließvermögens und damit die der Viskosität mit der Temperatur an. Bei

<sup>1)</sup> G. TAMMANN u. H. HESSE, Z. anorg. u. allg. Chem. **156** (1926), 245.

<sup>2)</sup> V. H. STOTT, E. IRVINE u. D. TURNER, Proc. Roy. Soc. London (A) **108** (1925), 145.



„langen“ Gläsern, welche ein relativ kleines Viskositätsintervall in einem großen Temperaturintervall durchlaufen, ist  $k$  klein, bei „kurzen“ Gläsern ist  $k$  groß. Aus Gleichung (5) berechnet sich  $M \cdot k$  (die Steigung der Geraden bei Verwendung BRIGG'scher Logarithmen) durch Differentiation zu

$$M \cdot k = \frac{d \log \frac{l - l_0}{l_0}}{d T} - \frac{1}{T - T_0}.$$

Das Mittel der so berechneten Werte von  $M \cdot k$  und der mittlere Fehler sind in der folgenden Zusammenstellung verzeichnet:

	Selen	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bleiglas	Thüringer Glas	Verschiedene Silikatgläser nach S. ENGLISH <sup>1)</sup>
$M \cdot k$	0,13 ( $\pm 0,03$ )	0,031 ( $\pm 0,006$ )	0,027 ( $\pm 0,003$ )	0,026 ( $\pm 0,009$ )	0,027—0,033
Zahl der Versuche	10	15	8	7	

Bei Silikatgläsern und bei B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hat  $M \cdot k$  ungefähr denselben geringen Wert, während beim Selen,  $M \cdot k$  etwa 4mal größer ist, also dasselbe Intervall des Logarithmus des Fließvermögens in einem 4mal kleineren Temperaturintervall durchlaufen wird. Es entspricht das dem Befund von G. TAMMANN und H. HESSE<sup>2)</sup>.

Die aus den isothermen Bestimmungen des Fließvermögens von Silikatgläsern durch S. ENGLISH sich ergebende Werte von  $M \cdot k$  stimmen mit den aus den Erhitzungskurven berechneten Werten innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Das beschriebene Verfahren ist, wie erwähnt, schnell auszuführen und könnte daher zur Charakterisierung verschiedener Gläser benutzt werden, zumal sich aus der Neigung der logarithmischen Geraden zur  $T$ -Achse ergibt, ob ein Glas bequem vor der Lampe zu bearbeiten ist, wenn es „lang“ ist; oder nur in einem kleineren Temperaturintervall, wenn es „kurz“ ist.

<sup>1)</sup> S. ENGLISH, l. c.

<sup>2)</sup> G. TAMMANN u. H. HESSE, l. c.

**Göttingen, Physikalisch-Chemisches Institut.**

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Mai 1930.

## Aufruf für Bewerber um ein Stipendium aus der „van't Hoff-Stiftung“, zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie

In Zusammenhang mit den Vorschriften der „VAN'T HOFF-Stiftung“, gegründet am 28. Juni 1913, wird folgendes zur Kenntnis der Interessenten gebracht:

Die Stiftung, welche in Amsterdam ihren Sitz hat, und deren Verwaltung bei der Königlichen Akademie der Wissenschaften liegt, hat den Zweck, jedes Jahr vor dem 1. März aus den Zinsen des Kapitals an Forscher auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie Unterstützung zu gewähren. Reflektanten haben sich vor dem, dem oben erwähnten Datum vorangehenden 1. November anzumelden bei der Kommission, welche mit der Festsetzung der Beträge beauftragt ist.

Diese Kommission ist zurzeit folgendermaßen zusammengesetzt:

A. F. HOLLEMAN, Vorsitzender; F. M. JAEGER; A. SMITS; J. P. WIBAUT, Schriftführer. Die Kommission hat die Befugnis, noch andere Mitglieder zur Mitbeurteilung der Anfragen zu ernennen, jedesmal für höchstens ein Jahr.

Die Namen derjenigen, welchen eine Unterstützung gewährt worden ist, werden öffentlich bekannt gemacht. Die Betreffenden werden gebeten, einige Exemplare ihrer diesbezüglichen Arbeiten der Kommission zuzustellen. Sie sind übrigens völlig frei in der Wahl der Form oder des Organs, worin sie die Resultate ihrer Forschungen zu veröffentlichen wünschen, wenn nur dabei mitgeteilt wird, daß diese Untersuchungen mit Unterstützung der „VAN'T HOFF-Stiftung“ ausgeführt worden sind.

Die für das Jahr 1931 verfügbaren Gelder belaufen sich auf ungefähr 1200 holl. Gulden. Bewerbungen sind eingeschrieben per Post mit detaillierter Angabe des Zweckes, zu welchem die Gelder (deren Betrag ausdrücklich anzugeben ist) benutzt werden sollen und der Gründe, weshalb die Betreffenden eine Unterstützung beantragen, zu richten an: Het Bestuur der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het „VAN'T HOFF-fonds“, Trippenhuis, Kloveniersburgwal, te Amsterdam. Die Bewerbungen müssen vor dem 1. November 1930 eingelaufen und in lateinischen Buchstaben geschrieben sein.

**Die Kommission der „van't Hoff-Stiftung“**

A. F. HOLLEMAN, Vorsitzender.

J. P. WIBAUT, Schriftführer.